

*Российская Академия Наук*

**Научный совет РАН «Научные основы химической технологии»**

**КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР**

**Институт химии и технологии редких элементов  
и минерального сырья им. И.В.Тананаева**

**Мурманский государственный технический университет**

**Администрация Мурманской области**

**Министерство образования и науки Мурманской области**

---

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

---

---

Материалы X Межрегиональной научно-технической конференции молодых ученых,  
специалистов и студентов вузов, Апатиты, 20–22 апреля 2016 г.

Апатиты  
2016

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

***Редакторы:***

*А. И. Николаев*, член-корр. РАН;  
*Д. П. Домонов*, канд. хим. наук

Н 34 Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий: материалы X Межрегиональной науч.-техн. конф. молодых ученых, специалистов и студентов вузов, Апатиты 20–22 апреля 2016 г. / под ред. чл.-корр. РАН А. И. Николаева, канд. хим. наук Д. П. Домонова; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского науч. центра РАН; Мурманский гос. техн. ун-т; Администрация Мурманской обл.; Мин-во образования и науки Мурманской обл. – Апатиты: КНЦ РАН, 2016. – 150 с.  
ISBN 978-5-91137-330-6

Сборник содержит доклады научно-практической конференции, посвященные изучению актуальных проблем переработки и применения минерального сырья Кольского п-ова. Представленные доклады включают результаты исследований по разработке научных основ переработки комплексного сырья и техногенных отходов гидро- и пирометаллургическими методами, синтезу, изучению свойств и применению новых функциональных материалов. Рассмотрены вопросы сорбции и экстракции цветных и редких металлов с использованием различных типов сорбентов и экстрагентов. В работах молодых ученых широко раскрывается проблематика производства стройматериалов в Мурманской обл., предложены некоторые пути их решения с использованием техногенных отходов.

УДК 622+502.171(470.2)

**ISBN 978-5-91137-330-6**

© Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки ИХТРЭМС им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, 2016  
© Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки Кольский научный центр РАН, 2016

*Russian Academy of Sciences*  
**Scientific Council of the RAS “Scientific Bases of Chemical  
Technology”**  
**KOLA SCIENCE CENTRE**  
**I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare  
Elements and Mineral Raw Materials**  
**Murmansk State Technical University**  
**Administration of the Murmansk Region**  
**Ministry of Science and Education of the Murmansk Region**

---

**Scientific and practical approaches  
in Chemistry and Technology**

---

---

Proceeding of the Scientific Conference  
Apatity, 20–22 April, 2016

Apatity  
2016

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

*Editors:*

**A. I. Nikolaev**, Corresponding Member of the RAS, Dr. Sc. (Engineering);

**D. P. Domonov**, PhD (Chemistry)

Scientific and Practical Approaches in Chemistry and Technology. Proceedings of the Conference, I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials. – Apatity, KSC RAS, 2016. – 150 p.

ISBN 978-5-91137-330-6

The collected volume contains the reports made at the scientific conference. The proceedings deal with urgent problems of processing and uses of mineral raw materials of the Kola Peninsula. The reports include materials on research into physico-chemical foundations and practice of processing of mineral resources, as well as into metallurgical and electrochemical processes and technology of new materials. The book may be of interest to young scientific researchers and specialists in the field of chemistry.

**ISBN 978-5-91137-330-6**

© I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare  
Elements and Mineral Raw Materials of the KSC of the RAS, 2016  
© Kola Science Centre of the RAS, 2016

## **ВВЕДЕНИЕ**

Межрегиональная научно-техническая конференция молодых ученых, специалистов и студентов вузов «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» проходила в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН. Она была организована Отделением химии и наук о материалах РАН, Научным советом РАН «Научные основы химической технологии», Институтом химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, Мурманским государственным техническим университетом, Администрацией Мурманской обл., Министерством образования и науки Мурманской обл.

Представленные на конференции доклады включают результаты исследований по разработке научных основ переработки комплексного сырья и техногенных отходов гидро- и пирометаллургическими методами, синтезу, изучению свойств и применению новых функциональных материалов. Рассмотрены вопросы сорбции и экстракции цветных и редких металлов с использованием различных типов сорбентов и экстрагентов. В работах молодых ученых широко раскрывается проблематика производства стройматериалов в Мурманской обл., предложены некоторые пути их решения с использованием техногенных отходов.

Молодежная научно-практическая конференция «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» имеет статус межрегиональной и проводится десятый раз. Ее организаторы выражают надежду на то, что она послужит стимулом для дальнейшего развития комплексных исследований сложной отечественной сырьевой базы, ускорения внедрения малоотходных, экономически эффективных схем, включая высокие технологии современных функциональных материалов. Материалы конференции будут интересны для студентов вузов в определении выбора будущей профессии и специализации, а также молодым ученым и специалистам, аспирантам очной и заочной форм обучения, работающим в области химии, химических технологий и материаловедения.

## **ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ**

Природная сырьевая база России весьма разнообразна, но при этом сырье распределяется, как правило, неравномерно. Так, сосредоточение в отдельных зонах характерно, например, для определенных горных пород, используемых для производства строительных материалов: бокситов – для производства алюминиевых цементов; огнеупорных глин – для огнеупоров, фарфора, фаянса; чистых известняков – для портландцемента, хорошо вспучивающихся глин – для керамзитового гравия, плотных и прочных осадочных и магматических горных пород – для щебня. Относительно равномерно распределены строительные пески, легкоплавкие глины и суглинки.

Таким образом, комплексный подход к использованию природного минерального сырья сегодня отсутствует, возможности местной сырьевой базы реализуются недостаточно. В то же время в регионах с развитым промышленным потенциалом образуется огромное количество промышленных отходов, источником которых являются предприятия химии, нефтехимии, нефтепереработки, энергетики, металлургии и другие, отчисляющие значительные средства на их хранение [1]. С накоплением промышленных отходов нарушается экологическое равновесие, что фиксируется экологическими службами и проявляется в резком загрязнении окружающей среды, связанном с образованием свалок и выбросов. Земельным комиссиям приходится отводить участки для хранения отходов, которые с большей эффективностью могли бы быть использованы в градостроительстве или сельском хозяйстве. Образование отходов происходит на всех стадиях движения сырья: от момента его добычи, когда оно еще является природным ресурсом, до завершения эксплуатации изготовленного из него изделия.

Резервы ресурсосбережения при комплексной переработке сырья и использовании отходов весьма значительны. Капитальные вложения, необходимые для переработки вторичного сырья, примерно в четыре раза меньше, чем ресурсы, затрачиваемые при получении продукции из первичного сырья. Очевидно, что следует вкладывать средства в безотходные технологические процессы, которые берегут сырьевые и энергетические ресурсы и обеспечивают высокое качество продукции [2].

Из отраслей, потребляющих промышленные отходы, наиболее емкой является промышленность строительных материалов, доля сырья которой в себестоимости продукции достигает 50 % и более. Многие отходы по своему составу и свойствам близки к природному сырью. Установлено, что использование промышленных отходов позволяет покрыть до 40 % потребности строительства в сырьевых ресурсах, а также на 10-30 % снизить затраты на изготовление строительных материалов по сравнению с производством их из природного сырья. Кроме того, из промышленных отходов можно создать новые строительные материалы с высокими технико-экономическими показателями.

Вместе с тем, накопленный научный и практический опыт использования отходов промышленности в России и за рубежом позволяет расценивать их как ценное сырье для производства строительных материалов [3]. Все отходы делятся на две большие группы: минеральные и органические, при этом преимуществом обладают первые, так как их больше, они лучше изучены и имеют огромное значение для производства строительных материалов.

При разработке подхода к выбору экономически целесообразных направлений утилизации промышленных отходов в производстве строительных материалов учитывается максимальное использование преимущества исходного состояния (химической активности, дисперсности и агрегатного состояния), при утилизации – выбор технологии с минимальной переработкой. При этом следует отметить, что направление утилизации выбирается и обосновывается технологами, а задачи доведения до кондиции и соблюдения правил хранения должны быть возложены на экологические и санитарные службы. Основными параметрами, характеризующими любой промышленный отход, являются химико-минералогический состав, агрегатное состояние и объем образования. Для выбора направления использования отхода каждый его вид должен пройти несколько уровней оценки по различным критериям с учетом основных параметров [4].

Сегодня имеются глубокие теоретические исследования в области шламовых, шлаковых и зольных отходов, отходов горнодобычи и переработки, отходов древесины и т. д. Как показывает

практика, из отходов или из отходов в комбинации с природным минеральным сырьем могут быть изготовлены практически все основные строительные материалы. Разработаны и апробированы технологии получения из отходов металлургических, нефтеперерабатывающих, нефтехимических, химических, энергетических предприятий дорогостоящих глиноземистого и расширяющегося цементов, жаростойкого бетона, высокоэффективных добавок для керамзита, керамического кирпича и других материалов. Из крупнотоннажных отходов энергетики – зол и шлаков – можно производить практически все строительные материалы, изделия и конструкции, используемые при возведении жилых и промышленных зданий, сельскохозяйственных объектов, дорожных сооружений и т. п. Надо полагать, взятый ныне в России ориентир на производство строительных материалов, изделий и конструкций из отходов промышленности и местных материалов сулит весомые выгоды [5].

Сложный физико-химический состав и структура отходов ряда промышленных производств позволяют рассматривать их как реальную сырьевую базу промышленности строительных материалов, в том числе производства вяжущих веществ. Многочисленными исследованиями и практическим внедрением доказана возможность производить обычный портландцемент, шлакопортландцемент, жидкое стекло, силикатные, шлако- и золощелочные вяжущие вещества с использованием шлаков черной и цветной металлургии, зол ТЭЦ, микрокремнезема, белитовых шламов и других многотоннажных отходов промышленности. Так, шлаки черной и цветной металлургии, бокситовые шламы, топливные золы и некоторые другие отходы промышленности содержат  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , которые лежат в основе расчета состава сырьевой смеси для получения портландцементного клинкера необходимого минералогического состава [6].

Однако в ряде случаев содержание элементов в отходах бывает недостаточно стабильным, в нем недостает некоторых компонентов для полного обеспечения расчетного состава. В таких случаях, приняв за основу химический состав техногенного сырья, производят расчет недостающих компонентов (оксидов) и определяют количественный состав добавок и возможность обогащения сырья природными материалами или какими-либо побочными продуктами в виде корректирующей добавки [7].

Идентичная химико-минералогическая основа шлаков и клинкера портландцемента дает основание использовать их в качестве минеральной добавки и создать целую серию шлакопортландцементов, играющих существенную роль в производстве бетонных и железобетонных изделий [8].

Одним из известных видов вяжущих является шлакощелочное вяжущее (ШЩВ), алюмосиликатный компонент которых может быть представлен: доменными шлаками, электротермофосфорными шлаками, шлаками цветной металлургии (шлаки от выплавки свинца, цинка, никеля, меди и т.д.), сталеплавильными шлаками (мартеновские, конверторные, ваграночные, феррохромовые), белитовыми шламами (например, нефелиновый – отход производства глинозема, бокситовый и др.), топливными отходами (золы, шлаки и золошлаковые смеси), отходами производства минеральной ваты.

В качестве щелочного компонента могут быть использованы любые соединения щелочных металлов, способных создавать в воде щелочную среду. Такими соединениями являются едкие щелочи (натр едкий технический, калия гидрат окиси технический), несиликатные соли слабых кислот (сода кальцинированная техническая из нефелинового сырья, калий углекислый технический, натрий фтористый), силикатные соли и растворимые стекла с силикатным модулем от 0.5 до 3 (растворимый и кремнекислый силикаты натрия), отвечающие требованиям соответствующих нормативных документов [9].

Глубокие теоретические исследования и практический опыт использования автоклавной обработки силикатных изделий, ячеистых бетонов и других строительных материалов позволяют считать автоклавную технологию одним из эффективнейших методов получения бетонов и изделий различного назначения, плотности и структуры с использованием широкой номенклатуры вяжущих веществ, в том числе вяжущих на основе отходов промышленности (шлаков, зол, шламов, отходов ГОК, стеклобоя и многих других) [10].

Таким образом, возможность использования тех или иных промышленных отходов для производства вяжущих веществ определяется разнообразием свойств исходного сырья, степенью его подготовленности для применения в строительстве и т. д. Эти различия должны быть учтены при выявлении экономической эффективности их использования. Для каждого отхода необходимо определить не только наиболее рациональный способ переработки, но и соответствующую область применения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, договор № 14-43-08020.*

## Литература

1. Дворкин Л. И., Дворкин О. Л. Строительные материалы из отходов промышленности: учеб.-справ. пособие. Ростов н/Д: Феникс, 2007. 370 с.
2. Русина В. В. Минеральные вяжущие вещества на основе многотоннажных промышленных отходов: учеб. пособие. Братск: Изд-во Брат. гос. ун-та, 2007. 224 с.
3. Лесовик В. С., Володченко А. А. К проблеме техногенного метасоматоза в строительном материаловедении // Вестник Белгород. гос. технол. ун-та им. В. Г. Шухова. 2015. № 4. С. 38-41.
4. Техногенное сырье для силикатных материалов гидратационного твердения / С. И. Алфимов [и др.] // Современные наукоемкие технологии. 2006. № 2. С. 59-60.
5. Лесовик В. С., Агеева М. С., Иванов А. В. Гранулированные шлаки в производстве композиционных вяжущих // Белгород. гос. технол. ун-та им. В. Г. Шухова. 2011. № 3. С. 29-32.
6. Шейченко М. С., Лесовик В. С., Алфимова Н. И. Композиционные вяжущие с использованием высокомагнезиальных отходов Ковдорского месторождения // Вестник Белгород. гос. технол. ун-та им. В. Г. Шухова. 2011. № 1. С. 10-14.
7. Алфимова Н. И., Черкасов В. С. Перспективы использования отходов производства керамзита в строительном материаловедении // Вестник Белгород. гос. технол. ун-та им. В. Г. Шухова. 2010. № 3. С. 21-24.
8. Агеева М. С., Шаповалов С. М., Усенко М. В. Закладочные смеси на основе техногенного сырья Курской магнитной аномалии // Научные и инженерные проблемы строительно-технологической утилизации техногенных отходов: сборник / Белгород. гос. технол. ун-т им. В. Г. Шухова. Белгород, 2014. С. 50-53.
9. Русина В. В., Тарасова Н. Ю., Грызлова Е. О. Бетоны специального назначения на основе жидкого стекла из микрокремнезема // Технологии бетонов: информ. научн.-техн. журн. 2006. № 1. С. 34-35.
10. Алфимова Н. И., Шаповалов Н. Н. Материалы автоклавного твердения с использованием техногенного алюмосиликатного сырья // Фундаментальные исследования. 2013. № 6-3. С. 525-529.

***А. А. Антонов***

*Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты*

*E-mail: z8906290@yandex.ru*

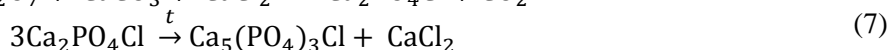
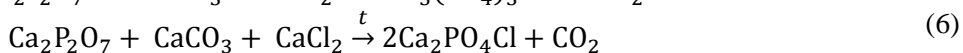
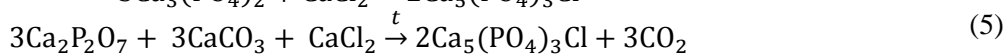
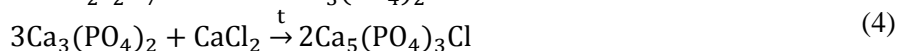
## ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ПРИ СИНТЕЗЕ ГАЛОФОСФАТОВ Ca и Sr

Галофосфатные производные щелочноземельных металлов находят широкое применение в качестве люминофоров, заменителей костной ткани в медицине и некоторых других областях. Наиболее подробно изучены процессы синтеза галофосфатов кальция и других щелочноземельных металлов методом твердофазного спекания, который требует высокой степени очистки исходных реагентов и их измельчения, высоких температур, инертной атмосферы и последующей очистки продукта от побочных продуктов синтеза. Все это делает получение рассматриваемых материалов весьма трудоемким и затратным, поэтому поиск более простых и экономически выгодных путей синтеза галофосфатов щелочноземельных металлов представляется актуальной задачей.

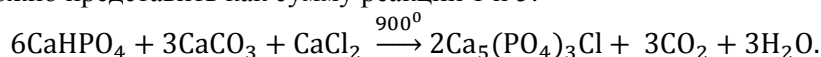
В 1953 г. при попытке получения монокристаллов  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  впервые было синтезировано соединение состава  $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$  (авторы [1] добавили  $\text{CaCl}_2$  в качестве флюса, в результате чего образовался Cl-аналог сподиозита,  $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{F}$ ). В 2010 г. на месторождении Сахаваара (Швеция) нами была обнаружена фаза состава  $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ , утвержденная в качестве нового минерального вида горяиновита [2], а в нефелиновых сиенитах Хибинского массива – подобное ей соединение состава  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$  [3]. Чтобы утвердить их в качестве новых минеральных видов, возникла необходимость получения соответствующих синтетических аналогов, что и явилось целью данной работы. В ходе исследований был осуществлен синтез хлорсподиозита, получены новые данные по синтезу галофосфатов кальция и стронция и предложен новый способ получения Sr-фторapatита.

Как отмечалось, в технологии получения галофосфатных люминофоров наиболее широкое применение получил метод твердофазного спекания компонентов  $\text{MeHPO}_4$ ,  $\text{MeCO}_3$  и  $\text{MeX}_2$ , где Me – Ca, Sr и Ba, а X – F, Cl или Br. В использованной при синтезе «хлорсподиозита» системе  $\text{CaHPO}_4$ - $\text{CaCO}_3$ - $\text{CaCl}_2$  при нагревании возможны следующие превращения:



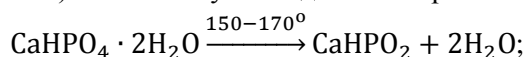


Реакция (1) протекает уже при температуре 450 °С, а для осуществления реакции (2) требуется температура, превышающая 900 °С [4]. В работе [5] описан метод синтеза хлорапатита по схеме, которую можно представить как сумму реакций 1 и 5:

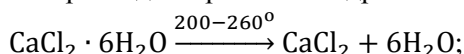


Для определения температур фазовых переходов в рассматриваемой системе нами был проведен термический анализ смеси  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}:\text{CaCO}_3:\text{CaCl}_2$  с молярным соотношением компонентов 2:1:1 на термогравиметрическом дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCH STA 409 PC/PG (ИХТРЭМС КНЦ РАН, аналитик Н. Л. Михайлова). Полученные результаты (рис.1) могут быть интерпретированы следующим образом:

- пики А (150 °С) и В (170 °С) соответствуют выделению кристаллизационной воды:



- пик С (250 °С) обусловлен распадом кристаллогидрата  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :



- пик D (400 °С) связан с образованием пирофосфата кальция по уравнению (1);
- пик F (700 °С) связан с образованием горяиновита по уравнению (6);
- пик G (800 °С) фиксирует появление хлорапатита в результате реакции (7).

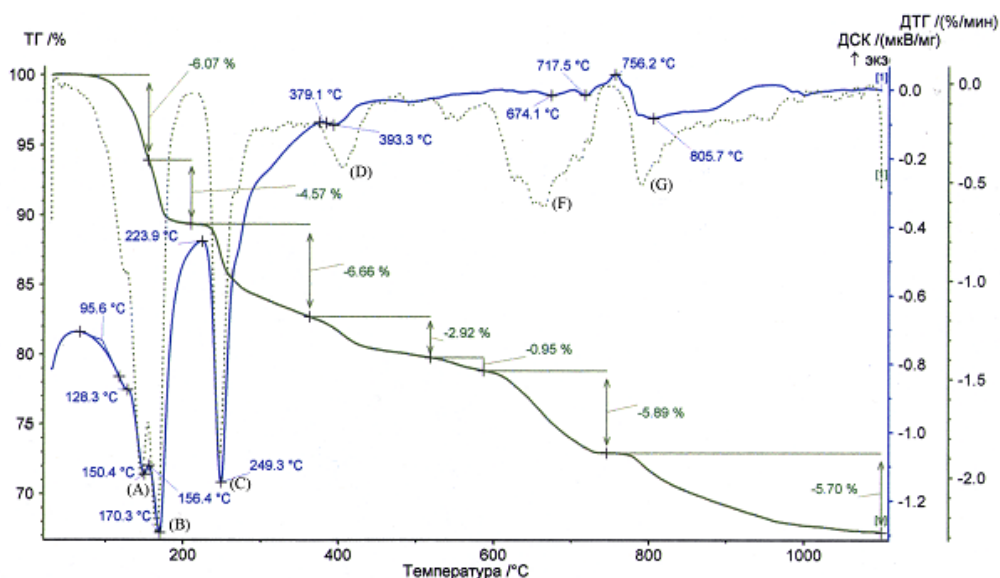
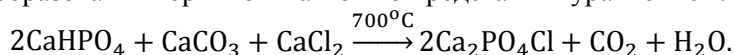


Рис.1. Дифференциальный термический анализ смеси  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaCl}_2$

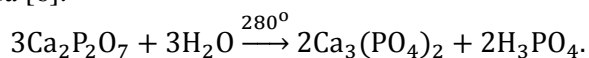
Факт образования горяиновита и хлорапатита подтвержден результатами рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРФ-2 (ИХТРЭМС КНЦ РАН, аналитик В. Я. Кузнецов).

Далее была предпринята попытка получения собственно горяиновита из смеси  $\text{CaHPO}_4:\text{CaCO}_3:\text{CaCl}_2$  с молярным соотношением компонентов 2:1:1. Указанная шихта была нагрета до температуры 700 °С, при которой возможно протекание реакций (5) и (6), в результате которых образовался белый мелкозернистый порошок, состоящий из горяиновита с незначительной примесью хлорапатита (по данным его изучения Т. Л. Паниковским на дифрактометре Rigaku R-AXIS RAPID

II в СПбГУ), то есть имела место реакция (6), а также возможные побочные процессы (5) и/или (7). Суммарный процесс образования горяиновита можно представить уравнением:



Исходя из полученных результатов, при проведении синтеза следует отдавать предпочтение безводным реагентам, так как пирофосфат кальция при нагревании подвергается гидролизу с образованием ортофосфата [6]:



Таким образом, присутствие излишнего количества кристаллизационной воды может способствовать протеканию побочного процесса (4) и снижению выхода горяиновита.

Предложенная нами схема синтеза горяиновита включает следующие этапы:

1. Получение безводных прекурсоров (в нашем случае безводный гидрофосфат кальция был получен осаждением из нагретого до температуры 60 °С раствора дигидрофосфата кальция водным раствором аммиака до pH = 6.4:  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CaHPO}_4 \downarrow + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ).

2. Приготовление шихты с молярным соотношением компонентов  $\text{CaHPO}_4:\text{CaCO}_3:\text{CaCl}_2 = 2:1:1$  (для большей дисперсности и гомогенизации смесь прекурсоров была растерта в фарфоровой ступке).

3. Нагревание полученной шихты до температуры 700 °С при атмосферном давлении на воздухе (в муфельной печи).

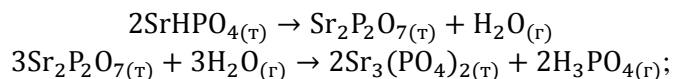
4. Постепенное охлаждение продукта.

По аналогии с разработанной схемой получения горяиновита, для синтеза  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$  был использован метод твердофазного спекания шихты с молярным соотношением компонентов  $\text{SrHPO}_4:\text{SrCO}_3:\text{SrF}_2 = 2:1:1$ . Однако желаемого продукта получить не удалось, поскольку с повышением температуры закономерно возрастало лишь содержание фторфосфата стронция  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  (стронадельфит [7]).

Отсутствие стадии образования горяиновита подтверждается результатами термического анализа в инертной атмосфере (рис. 2):

- непрерывные потери веса на кривой ТГ свидетельствует о выделении газообразных продуктов на протяжении всего времени проведения анализа;

- пик (А) соответствует разложению гидрофосфата стронция с одновременным гидролизом образующегося пирофосфата стронция (пики накладываются):



- пик (В) обусловлен образованием фторфосфата стронция  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ .

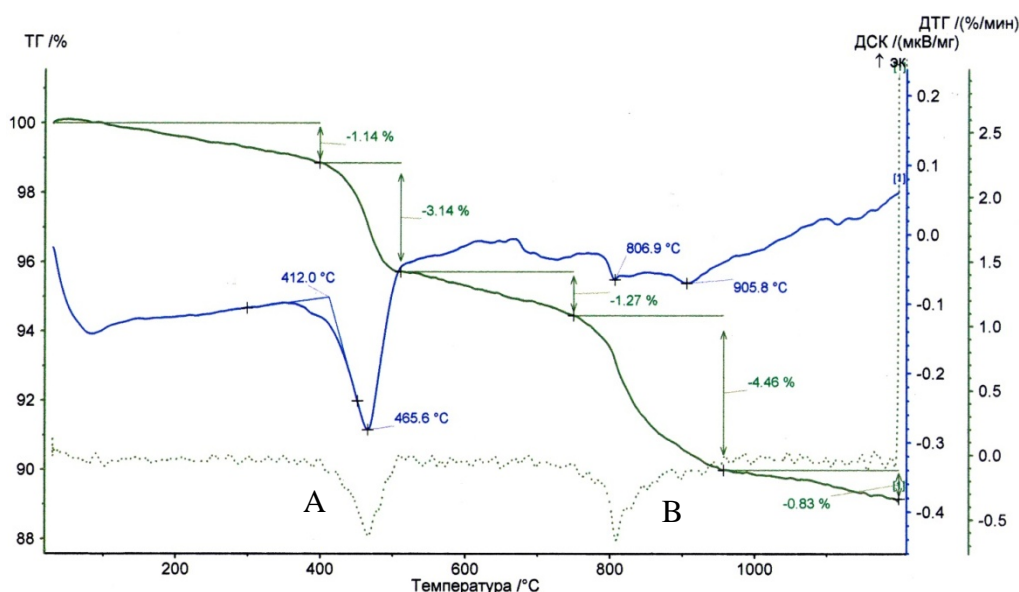
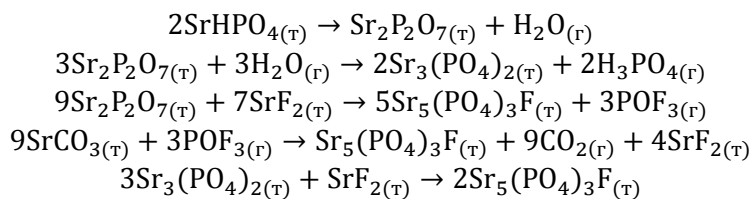


Рис.2. Дифференциальный термический анализ смеси  $\text{SrHPO}_4$ ,  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{SrF}_2$  в инертной атмосфере

При нагревании шихты указанного состава, предположительно, протекают следующие процессы:



Дифракционная картина полученного при температуре 1100-1200 °С фосфата стронция полностью соответствует стронадельфиту,  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , как и состав, определенный Я. А. Пахомовским при помощи сканирующего электронного микроскопа LEO-1450 с энергодисперсионной электронно-зондовой приставкой QUANTAX (ГИ КНЦ РАН).

Попытка приготовления шихты путем соосаждения реагентов из водного раствора (для получения более гомогенной реакционной смеси) положительного эффекта не возымела: в результате спекания был получен продукт с фазовым составом, аналогичным приведенному для температуры 1100 °С, при этом дифференциальный термический анализ (рис.3) фазовых переходов не выявил (т. е. фторфосфат стронция образуется не в результате спекания, а уже на стадии осаждения).

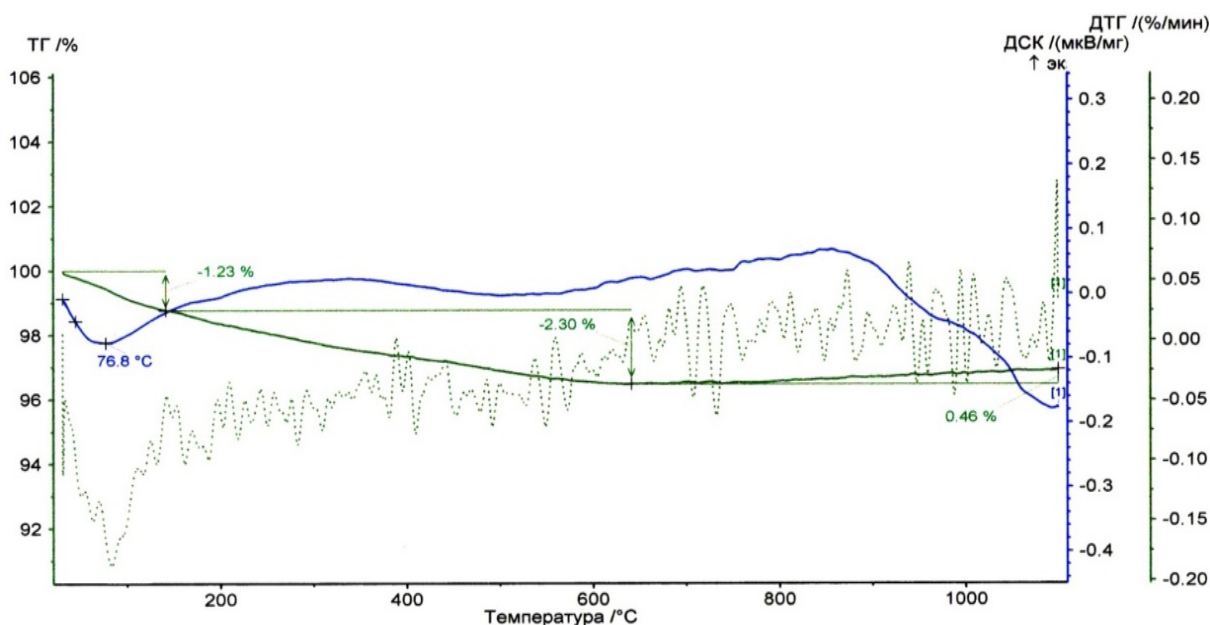


Рис.3. Дифференциальный термический анализ продукта осаждения

Обнаруженный способ получения стронциевого аналога фторапатита в перспективе может заменить используемый в настоящее время энергоемкий метод твёрдофазного спекания в инертной атмосфере.

### Результаты

1. Синтезирован аналог недавно обнаруженного в природе минерала горяиновита  $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ .
2. Получены сведения о механизмах превращений, осуществляющихся в ходе твердо- и жидкофазного синтеза галофосфатов Sr и Ca.
3. Уточнены условия твердофазного синтеза галофосфатов Sr и Ca, изучен фазовый состав продуктов.
4. Намечены пути синтеза аналога нового минерала с формулой  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$ .

**Благодарность.** Автор выражает признательность Я. А. Пахомовскому, В. Н. Яковенчуку (ГИ КНЦ РАН), Н. Л. Михайловой и В. Я. Кузнецову (ИХТРЭМС КНЦ РАН) за помощь в исследованиях, Г. Ю. Иванюку за общее руководство.

## Литература

1. Mackay A. L. The unit cell and space-group of chlor-spodiosite ( $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ ). URL: [http://www.minersoc.org/pages/Archive-MM/Volume\\_30/30-222-166.pdf](http://www.minersoc.org/pages/Archive-MM/Volume_30/30-222-166.pdf)
2. Goryainovite,  $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ , a new mineral from the Stora Sahavaara iron-ore deposit (Norrbotten, Sweden) / G. Yu. Ivanyuk [et al.] // GFF. 2016. (in print.)
3. Strontiofluorite,  $\text{SrF}_2$ , a new mineral species from the Khibiny massif, Kola Peninsula, Russia / V. N. Yakovenchuk [et al.] // The Canadian Mineralogist. 2010. Vol. 48. P. 1017-1022.
4. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ / под ред. Р. А. Лидина. М.: Химия, 2000. 480 с.
5. Неорганические люминофоры / О. Н. Казикин [и др.]. Л.: Химия, 1975. 192 с.
6. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия / под ред. В. И. Спицына, И. Д. Колли. М.: Мир, 1971. Т. 1. 560 с.
7. Stronadelphite,  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , a new apatite-group mineral / I. V. Pekov [et al.] // Eur. J. Mineral. 2010. Vol. 22. P. 869-874.

## А. А. Антонов

Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты

E-mail: z8906290@yandex.ru

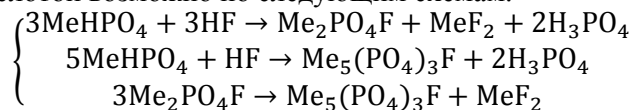
## СИНТЕЗ ФТОРФОСФАТА СТРОНЦИЯ $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$

Галофосфатные производные щелочноземельных металлов имеют высокий потенциал в качестве основы для создания различных функциональных материалов, используемых для иммобилизации радионуклидов, при производстве лазеров, детекторов ионизирующего излучения и многих других материалов и приборов. Основное же применение соединения этого класса нашли в качестве матриц для создания люминофоров, прежде всего, благодаря их высокой изоморфной емкости в отношении многих элементов, включая РЗМ, термической и химической устойчивости. Мы также предполагаем возможность их использования для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов.

Для обозначенных целей представляет несомненный интерес обнаруженный в нефелиновых сиенитах Хибинского массива Sr-F-аналог горяиновита  $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$  [1, 2]. Получение синтетического  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$  потребовалось для утверждения нового минерального вида и стало основной целью данной работы.

### 1. Гидротермальный синтез

При постановке эксперимента по гидротермальному синтезу фторфосфатов стронция и кальция в качестве реагентов были взяты гидрофосфаты:  $\text{SrHPO}_4$  и  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , взаимодействие которых с плавиковой кислотой возможно по следующим схемам:



Компоненты смешивались непосредственно перед проведением опытов, помещались в стальной автоклав с фторопластовой футеровкой и выдерживались при температуре 160 °С и автогенном давлении в течение 2 суток (табл. 1). Образовавшийся осадок отделялся от маточного раствора центрифугированием, промывался несколько раз дистиллированной водой и высушивался при комнатной температуре.

Таблица 1

Условия гидротермального синтеза фторфосфатов Sr и Ca

Металл/ (образец)	Масса $m$ ( $\text{MeHPO}_4$ ), г	Концентрация $C$ (HF), М	Объем $V$ (HF), мл	Температура $t$ , °С	Время, сут.	Объем $V$ (автоклава), мл
Ca (1)	3.86	0.6	52	160	2	100
Sr (2)	3.13	0.4				

По данным рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРФ-2 (ИХТРЭМС КНЦ РАН, аналитик В. Я. Кузнецов), образец (1) состоит из  $\text{CaF}_2$  и  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , образец (2) – из  $\text{SrF}_2$  и  $\text{SrHPO}_4$ . Дополнительно было проведено кристаллооптическое исследование образца (2) с помощью микроскопа LEICADM 2500 R (ИХТРЭМС КНЦ РАН, аналитик М. П. Рыськина), в котором помимо указанных фаз были обнаружены изотропные зерна (А) размером от 24 до 40 мкм, покрытые оболочкой из  $\text{SrF}_2$  (минеральная форма целевого продукта также покрыта оболочкой фторида стронция [2]) (рис.1).

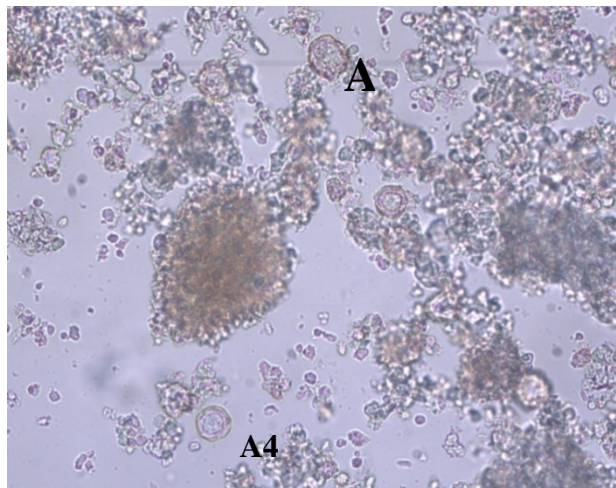


Рис.1. Вид образца (2, табл.1) в проходящем свете в среде с  $n = 1.548$

При помощи сканирующего электронного микроскопа Leo-1450 с энергодисперсионной приставкой Quantax (ГИ КНЦ РАН, аналитик Я. А. Пахомовский) было установлено, что неизвестная фаза представляет собой фторфосфат стронция следующего состава (табл.2).

Таблица 2

Состав образца SrS-31-2 (A4)

Элемент	$\omega$ , %	Ar, а. е. м.	$n$	$n_{\min}$	Индекс
Sr	47.62	87.62	0.54348	0.07684	7
P	15.38	30.97	0.49661		6
O	35.54	16.00	2.22125		29
F	1.46	19.00	0.07684		1

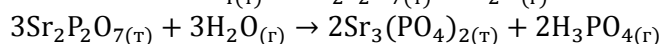
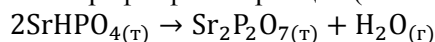
Ввиду низкого содержания фтора можно предположить, что анионы  $\text{F}^-$  в молекуле фторфосфата изоморфно замещены на  $\text{OH}^-$ -группы.

## 2. Твердофазное спекание

Предпринимались попытки получения  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$  методом твердофазного спекания шихты с молярным соотношением компонентов  $\text{SrHPO}_4:\text{SrCO}_3:\text{SrF}_2 = 2:1:1$  при атмосферном давлении. С повышением температуры закономерно возрастало содержание фторфосфата стронция  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ .

Отсутствие стадии образования «стронциоспидиозита» подтверждается результатами термического анализа (рис.2), проведенного на термогравиметрическом дифференциальном сканирующем калориметре NETZSCHSTA 409 PC/PG (ИХТРЭМС КНЦ РАН, аналитик Н. Л. Михайлова). Непрерывные потери веса на кривой ТГ свидетельствует о выделении газообразных продуктов на протяжении всего времени проведения анализа.

По-видимому, пик (А) соответствует разложению гидрофосфата стронция, одновременно происходит гидролиз образующегося пиррофосфата стронция (пики накладываются):



Пик (В) обусловлен образованием фторфосфата стронция  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ .

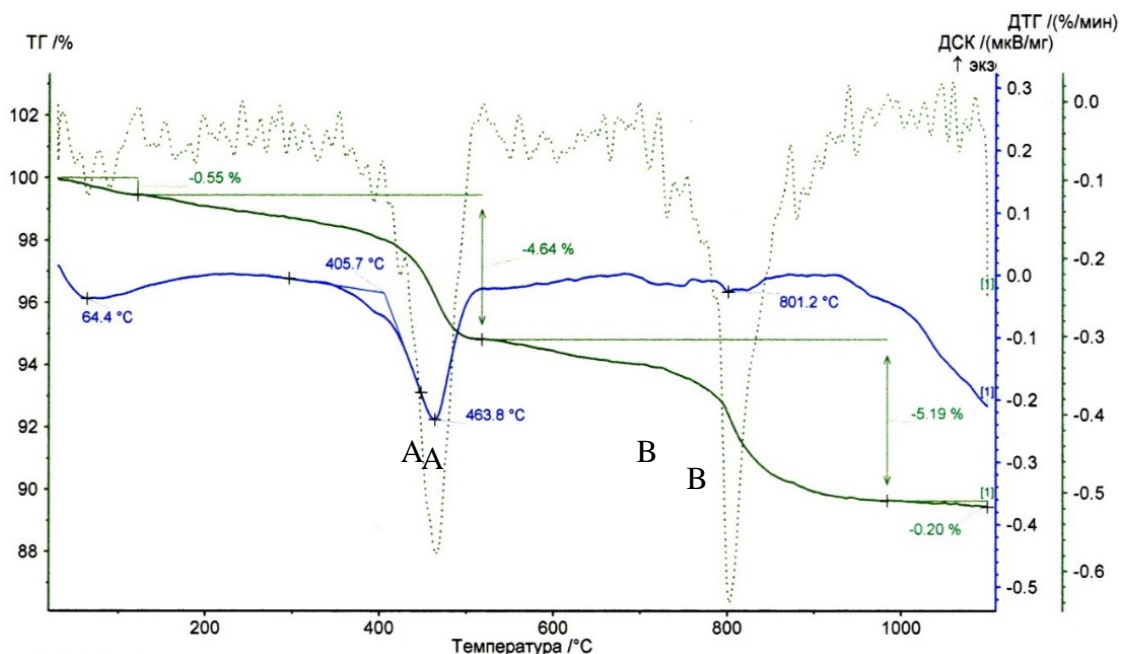


Рис.2. Дифференциальный термический анализ смеси SrHPO<sub>4</sub>, SrCO<sub>3</sub> и SrF<sub>2</sub> в атмосфере воздуха

Отсутствие стадии образования Sr-F-аналога горяиновита можно объяснить протеканием газофазных процессов с участием POF<sub>3</sub>, который, по данным [3], образуется уже при температуре 600–700 °С. В табл.3 приведены фазовые составы продуктов спекания при различной температуре и изложены представления о характере протекающих в системе процессов.

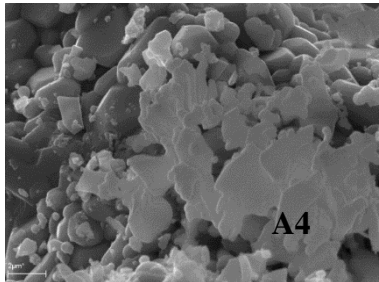
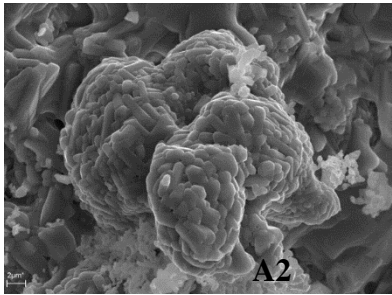
Таблица 3

Результаты твердофазного спекания

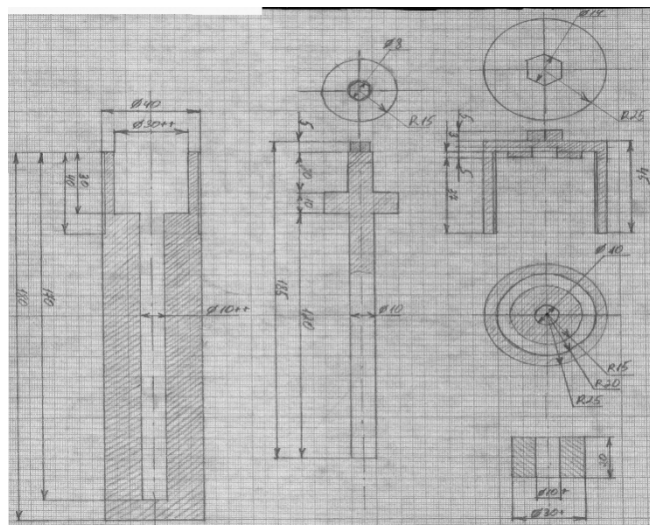
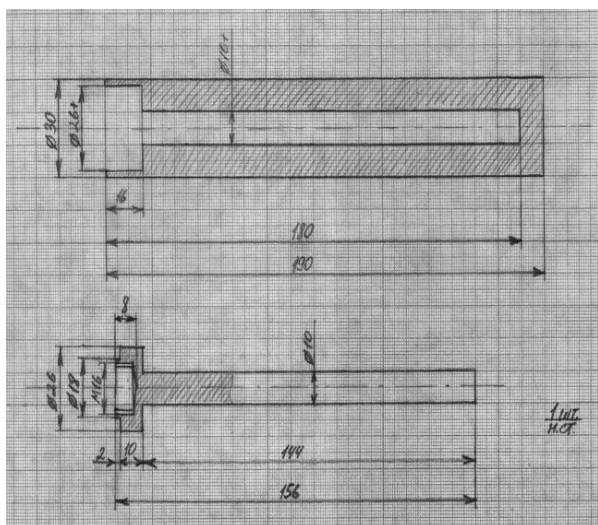
Температура <i>t</i> , °С	Протекающие процессы	Состав продукта
800	$2\text{SrHPO}_{4(\text{T})} \rightarrow \text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_{7(\text{T})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ $3\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_{7(\text{T})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightarrow 2\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2(\text{T}) + 2\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{r})}$ $9\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_{7(\text{T})} + 7\text{SrF}_{2(\text{T})} \rightarrow 5\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{(\text{T})} + 3\text{POF}_{3(\text{r})}$	Sr <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Sr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Sr <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F SrF <sub>2</sub> SrCO <sub>3</sub>
970	$2\text{SrHPO}_{4(\text{T})} \rightarrow \text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_{7(\text{T})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ $3\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_{7(\text{T})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightarrow 2\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2(\text{T}) + 2\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{r})}$ $9\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_{7(\text{T})} + 7\text{SrF}_{2(\text{T})} \rightarrow 5\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{(\text{T})} + 3\text{POF}_{3(\text{r})}$ $9\text{SrCO}_{3(\text{T})} + 3\text{POF}_{3(\text{r})} \rightarrow \text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{(\text{T})} + 9\text{CO}_{2(\text{r})} + 4\text{SrF}_{2(\text{T})}$	Sr <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F Sr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SrF <sub>2</sub>
1100	$2\text{SrHPO}_{4(\text{T})} \rightarrow \text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_{7(\text{T})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ $3\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_{7(\text{T})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightarrow 2\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2(\text{T}) + 2\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{r})}$ $9\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_{7(\text{T})} + 7\text{SrF}_{2(\text{T})} \rightarrow 5\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{(\text{T})} + 3\text{POF}_{3(\text{r})}$ $9\text{SrCO}_{3(\text{T})} + 3\text{POF}_{3(\text{r})} \rightarrow \text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{(\text{T})} + 9\text{CO}_{2(\text{r})} + 4\text{SrF}_{2(\text{T})}$ $3\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2(\text{T}) + \text{SrF}_{2(\text{T})} \rightarrow 2\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}_{(\text{T})}$	Sr <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F SrF <sub>2</sub>
1200	Аналогично 1100 °С	Sr <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F SrF <sub>2</sub>

Образцы дополнительно исследовались методом электроннозондового микроанализа. В смесях, полученных при температуре 810 и 940 °С, помимо прочего, была обнаружена фаза (в примесных количествах), аналогичная по составу природному Sr<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>F (табл.4). Данный результат позволяет сделать предположение, что при подавлении образования POF<sub>3</sub> синтез может протекать по механизму, аналогичному образованию хлорфосфатов кальция, в частности, горяиновита.

Sr<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>F, полученный в результате твердофазного спекания

Образец (фаза)/ <i>t</i> , °C	Элемент	ω, %	Индекс	Фото
SrS-24(A4)/940	Sr	47.49	2	
	P	9.96	1	
	O	38.18	10	
	F	4.37	1	
SrS-25(A2)/810	Sr	55.45	2	
	P	10.24	1	
	O	29.35	7	
	F	4.96	1	

Для получения Sr<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>F в качестве основной фазы можно предложить поддержание высокого давления в ходе спекания. Для этих целей был сконструирован реактор высокого давления (рис.3).



а

б

Рис.3. Реактор для твердофазного синтеза под давлением:  
а – однократного использования; б – усовершенствованная конструкция

Эксперимент проводился с использованием реактора (а) в течение 4 ч при температуре 700 °С. Параллельно проводился контрольный опыт при атмосферном давлении. В результате получена смесь, содержащая, по результатам рентгенофазового анализа, Sr<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F, SrF<sub>2</sub>, SrCO<sub>3</sub> и Sr<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в обоих случаях. Тем не менее, с ростом давления значительно уменьшается содержание исходных компонентов, а количество образовавшегося Sr<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F заметно растёт.

Кроме того, при помощи электронной микроскопии и электроннозондового микроанализа вновь обнаружена примесь Sr<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>F, обозначенная на рис.4 как А1.

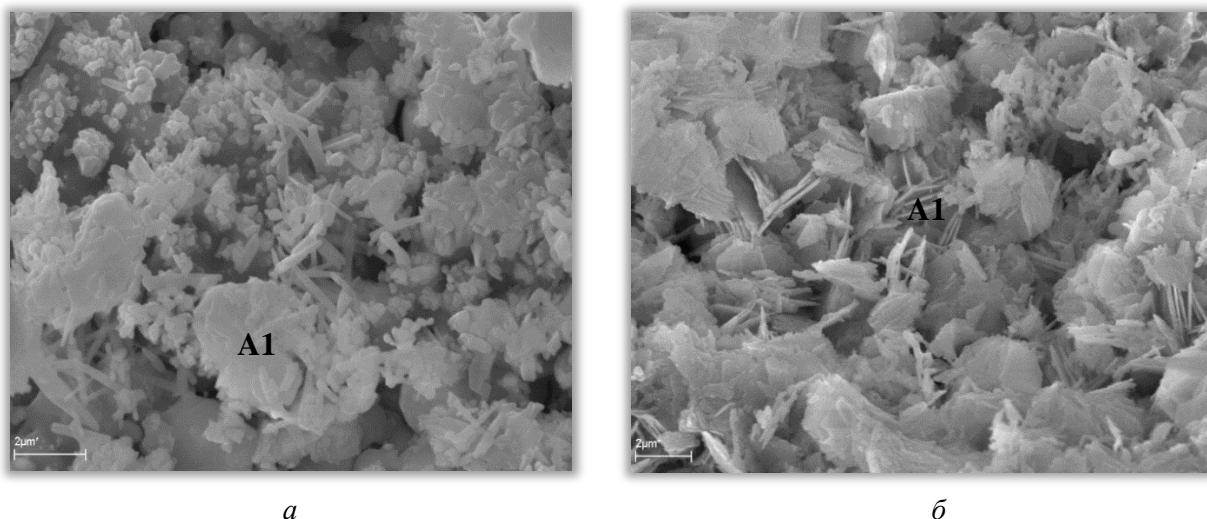


Рис.4. Продукты спекания: *а* – повышенное давление; *б* – атмосферное давление

Ясно, что выбранные условия не являются оптимальными, поэтому в дальнейшем планируется многофакторный эксперимент с использованием реактора (рис.3б).

### Результаты

1. Получен синтетический аналог горяиновита  $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ .
2. Получены сведения о механизмах превращений, осуществляющихся в ходе твердофазного синтеза галофосфатов Sr и Ca.
3. Уточнены условия твердофазного синтеза галофосфатов Sr и Ca, изучен фазовый состав продуктов.
4. Получен аналог нового минерала с формулой  $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$  (Sr-F-аналога горяиновита) и намечены пути его получения в виде монофазного продукта.

**Благодарность.** Автор выражает признательность Я. А. Пахомовскому, В. Н. Яковенчуку (ГИ КНЦ РАН), Н. Л. Михайловой, В. Я. Кузнецову и М. П. Рыськиной (ИХТРЭМС КНЦ РАН) за помощь в исследованиях, Г. Ю. Иванюку за общее руководство.

### Литература

1. Goryainovite,  $\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl}$ , a new mineral from the Stora Sahavaara iron-ore deposit (Norrbotten, Sweden) / G. Yu. Ivanyuk [et al.] // GFF. 2016. (in print.)
2. Strontiofluorite,  $\text{SrF}_2$ , a new mineral species from the Khibiny massif, Kola Peninsula, Russia / V. N. Yakovenchuk [et al.] // The Canadian Mineralogist. 2010. Vol. 48. P. 1017-1022.
3. Неорганические люминофоры / О. Н. Казикин [и др.]. Л.: Химия, 1975. 192 с.

**Е. А. Базарова<sup>1</sup>, А. И. Новиков<sup>2</sup>, С. В. Дрогобужская<sup>2</sup>**

*Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты*

*<sup>2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты*

*E-mail: Drogo\_sv@chemy.kolasc.net.ru*

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПРОЦЕСС ИСПАРЕНИЯ ТАБЛЕТИРОВАННОГО ОБРАЗЦА БАДДЕЛЕИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА**

Одним из современных высокочувствительных методов анализа является метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС), который позволяет одновременно определять большое число элементов с низкими пределами определения. С появлением лазеров высокой мощности появилась возможность прямого микроэлементного анализа твердофазных



объектов, в том числе технологических продуктов (руд, концентратов и др.), методом ИПС МС с лазерным проботбором (ЛА ИСП МС). Применение проботбора с помощью лазерного излучения минимизирует загрязнение анализируемого объекта из-за отсутствия стадии разложения (растворения). Сухое введение образца в масс-спектрометр, так называемая «сухая плазма», по сравнению с растворами, снижает полиатомные спектральные наложения. Метод ЛА ИСП МС нашел широкое применение в зарубежной практике, но редко используется в российских лабораториях. Таким образом, развитие и более широкое внедрение метода ЛА ИСП МС в практику российских лабораторий на сегодняшний день является актуальной задачей.

В литературных источниках описано, что процесс испарения анализируемого объекта с помощью лазера носит достаточно индивидуальный характер, что диктует необходимость оптимизации условий испарения, для получения хороших аналитических характеристик [1-3]. При взаимодействии наносекундного лазерного излучения с твердофазными материалами происходит несколько основных процессов – нагревание, плавление и испарение анализируемой пробы, частичная или полная ионизация вещества. Помимо протекания основных процессов, испарение анализируемого объекта может сопровождаться выбрасыванием расплавленного материала на прилегающую к зоне воздействия лазера поверхность, могут образовываться так называемые «наплывы» непосредственно у краев кратера. В результате действия ударной волны лазера и возникновения температурного градиента возможно образование микротрещин, поверхностных дефектов и повреждения прилегающей структуры материала (рис.1). Протекание данных процессов определяется параметрами лазерного импульса и зависит от мощности и частоты импульсов, скорости сканирования и свойств поверхности.

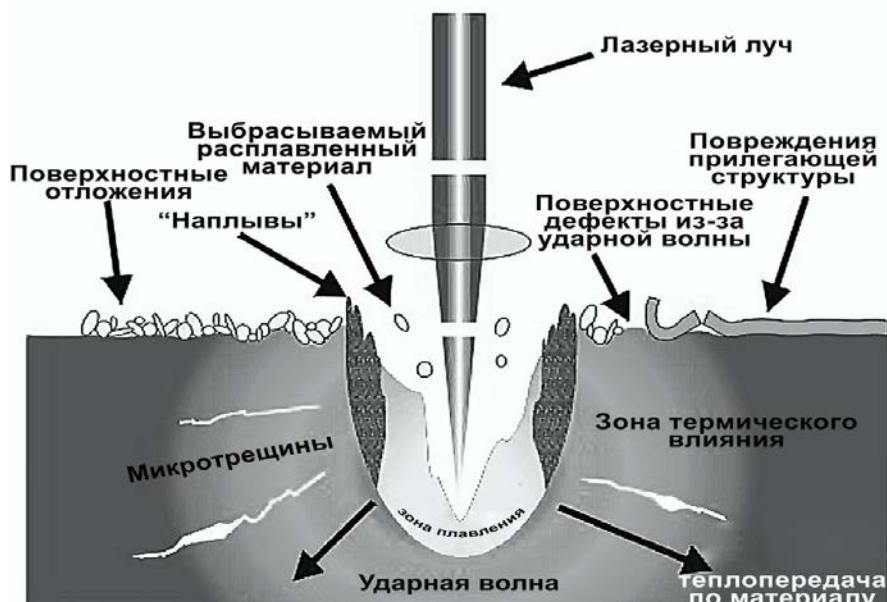


Рис.1. Процессы, протекающие при взаимодействии лазерного наносекундного излучения с твердофазным объектом (по материалам ©1999 Clark-MXR. Inc.)

Ранее нами были определены оптимальные условия приготовления таблетированных форм для ЛА ИСП МС и показано, что данная методика пробоподготовки перспективна для рутинной аналитической практики [4].

Целью настоящей работы является исследование влияния параметров лазерного излучения на процесс испарения таблетированного образца бадделеитового концентрата и как итог – определение и выбор оптимальных характеристик лазерного излучения, таких как частота и мощность импульсов.

Приготовление таблетированных форм проводилось путем смешивания анализируемого образца с 2 %-м раствором пластификатора с последующим формованием в виде таблетки и высушиванием при температуре 100 °С в течение 60 мин [4]. В качестве объектов исследования были выбраны образцы бадделеитового концентрата с разной крупностью частиц. Образец 1 представляет собой порошок с максимальным диаметром зерен 42 мкм, при этом 50 % частиц имеют диаметр меньше 1.7 мкм; образец 2 – с максимальным размером зерна 78 мкм.

В данной работе использовали установку UP-266 MACRO (New Wave Research), лазер на основе алюмоиттриевого граната YAG:Nd, длина волны излучения – 266 нм, энергия в импульсе до 20 Дж/см<sup>2</sup>, частота повторения импульсов – 1-10 Гц, диаметр пятна абляции – 20-780 мкм, длительность импульса – 4 нс, пробоподающий поток аргона – 0.9 л/мин. Элементный анализ проводили на масс-спектрометре ELAN 9000 DRC-е. Форму кратеров испарения и размер прожига исследовали с применением микроскопа LEICA OM 2500 P с камерой LEICA DFC 290.

### **Результаты и их обсуждение**

При выборе условий испарения образцов бадделеитового концентрата варьировали частоту повторения (5, 7, 9 и 10 Гц) и мощность (50, 60, 75, 90 и 100 %) лазерных импульсов при скорости сканирования в линию 5 мкм/с. На рис.2 приведены изображения полученных кратеров на образце 1. Изменение частоты соответствует кратерам, расположенным слева направо, а изменение мощности – сверху вниз. Визуальный анализ изображений позволяет сделать выводы о предпочтительных параметрах лазерного излучения. Исходя из характера полученных линий видно, что мощности лазера 50 и 60 % недостаточно для испарения материала при любых значениях частоты импульса. В то время как при 100 % мощности и частоте 10 Гц формируется линия с неровными, «рваными» краями. Таким образом, наибольшее испарение вещества с формированием линий, у которых относительно ровные края, происходило при следующих параметрах частоты импульсов и мощности лазера: 7 Гц и 90-100 %, 9 Гц и 75-90 %, 10 Гц и 75 %.

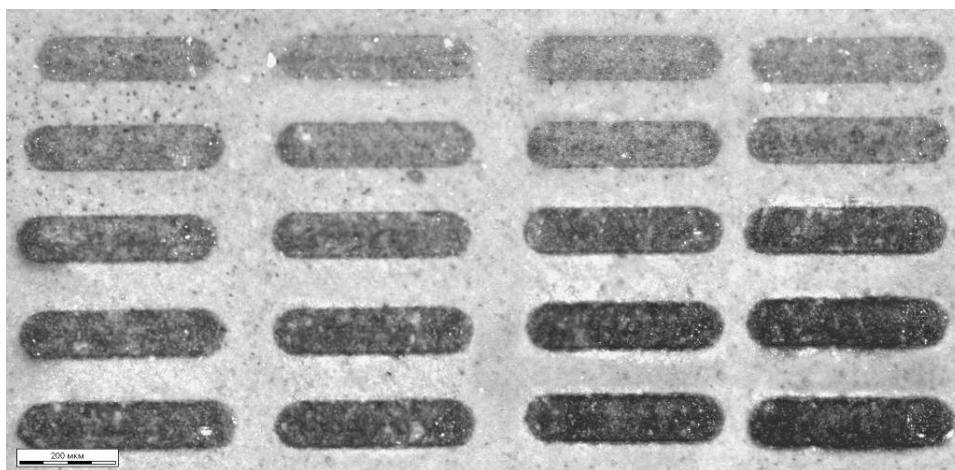
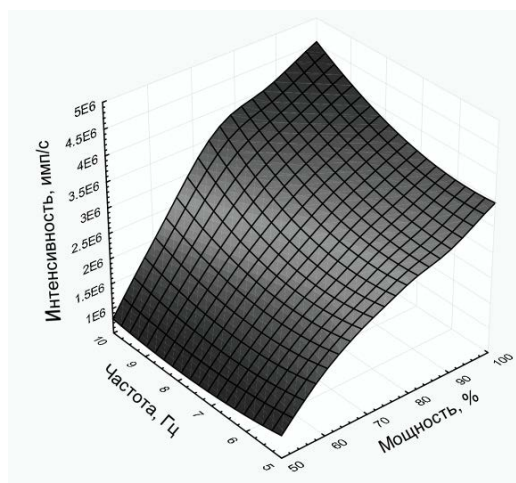


Рис.2. Изображения кратеров, полученных при варьировании параметров лазерного излучения

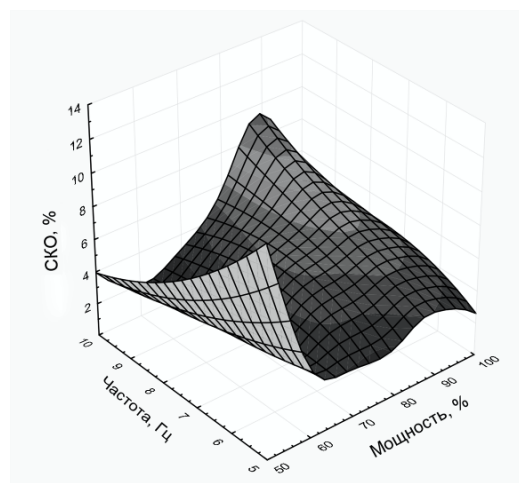
По результатам проведенного элементного анализа (во время варьирования параметров лазерного излучения) были построены графики, отражающие полученные значения интенсивностей и относительных среднеквадратичных отклонений (СКО). Для <sup>96</sup>Zr полученные зависимости приведены на рис.3. Выбор данного изотопа определен его равномерным распределением по образцу, а его интенсивность близка к интенсивности микрокомпонентов.

Из рис.3а и в следует, что интенсивность сигнала, равно как и количество испаренного материала, возрастает с увеличением мощности лазерного излучения и частоты импульсов. В то время как на основе рис.3б и г сложно определить оптимальные значения, объяснением чему может быть множество факторов, в том числе отсутствие гомогенности на микроуровне, наличие каких-либо дефектов поверхности, нестабильность работы лазерной установки при генерации лазерного импульса и др. Анализ зависимостей (рис.3) позволяет выбрать значения мощности и частоты, которым соответствует максимальное значение интенсивности при минимальном значении СКО. Другими словами, отношение значения интенсивности к значению СКО должно быть максимальным (рис.4).

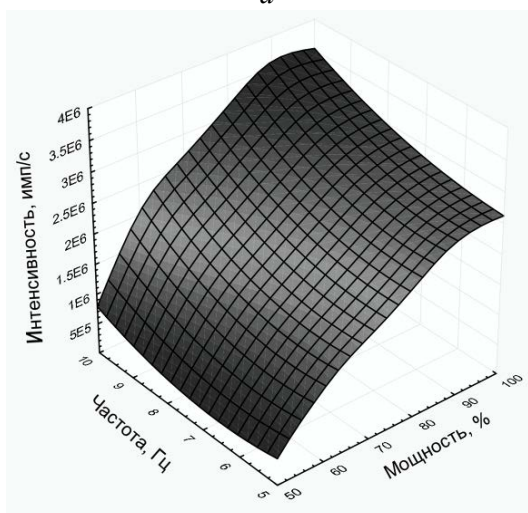
Из зависимостей (рис.4) следует, что для образца 1 оптимальными параметрами лазерного импульса можно считать 9-10 Гц и мощность 75 или 100 %, для образца 2 четко видно, что оптимальными значениями мощности лазерного излучения является 75-90 % при частоте импульсов 9-10 Гц, что согласуется с результатом выбора параметров по внешнему виду полученных линий.



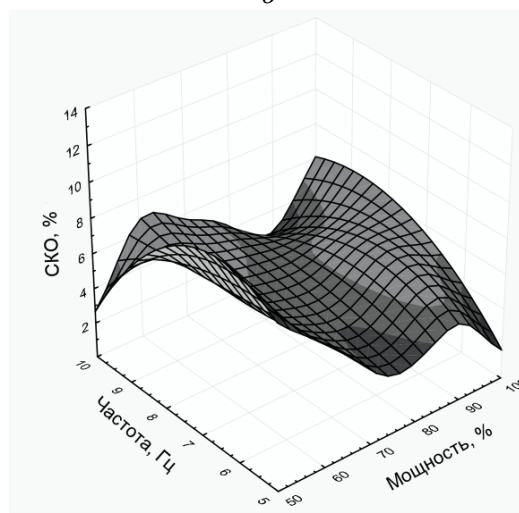
а



б

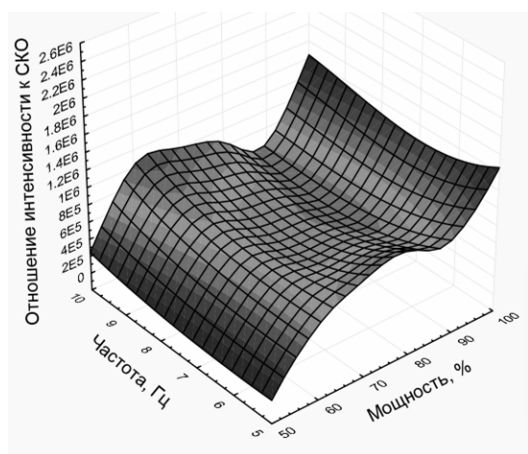


в

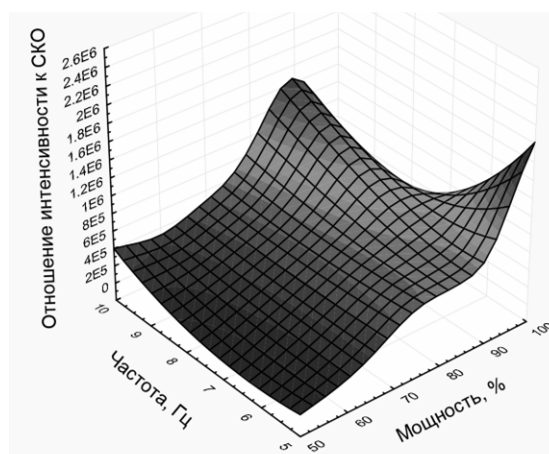


г

Рис.3. Значения интенсивностей (а, в) и относительных среднеквадратичных отклонений (б, г) на примере  $^{96}\text{Zr}$  для образцов 1 (а, в) и 2 (а, в)



а



б

Рис.4. Отношение значений интенсивности и СКО на примере  $^{96}\text{Zr}$  для образцов 1 (а) и 2 (б)

Следует отметить, что дополнительно снизить влияние описанных выше факторов на значение СКО можно, применив усреднение по поверхности путем сканирования в растр, проводя при этом больше параллельных определений (рис.5).

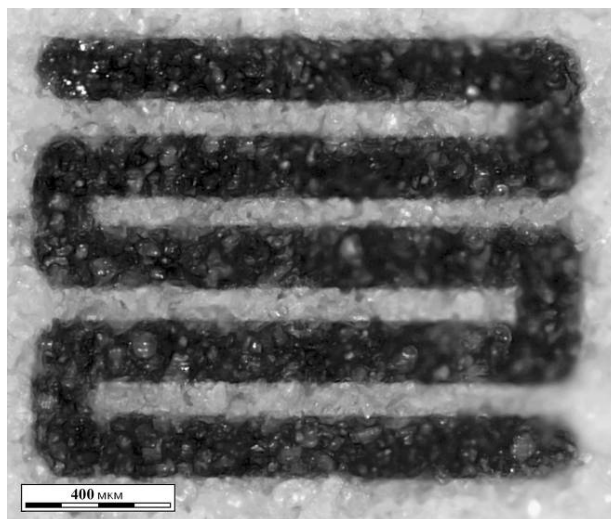


Рис.5. Растр на образце № 2

Таким образом, в ходе проделанной работы исследовано влияние параметров лазерного излучения на процесс испарения таблетированного образца бадделеитового концентрата. Определено, что оптимальными параметрами лазерной установки для испарения исследуемого образца являются мощность 75 % и частота импульсов 9 Гц при скорости сканирования 5 мкм/с. Для улучшения аналитических характеристик рекомендовано проводить сканирование в виде раstra. Полученные результаты в очередной раз подтверждают перспективность метода ЛА ИСП МС для рутинной аналитической практики.

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

#### Литература

1. Direct analysis of solid samples by fs-LA-ICP-MS / B. Fernandez [et al.] // Trends in analytical chemistry. 2007. Vol. 26, No. 10. P. 951-966.
2. Laser ablation in analytical Chemistry / R. E. Russo [et al.] // Anal. Chem. 2013. 85. P. 6162-6177.
3. Вотяков С. Л., Адамович Н. Н. О процессах лазерного испарения и использования водных стандартов при ЛА-ИСП-МС-анализе ряда минералов // Литосфера. 2011. № 4. С.56-69.
4. Новиков А. И., Очкина А. К., Дрогобужская С. В. Выбор условий приготовления таблетированных форм для ЛА ИСП МС // Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий: материалы межрегион. науч.-техн. конф. молодых ученых, специалистов и студентов вузов (Апатиты, 15-17 апреля 2015 г.). Апатиты: КНЦ РАН, 2015. С. 91-95.

**Л. А. Бобрева**

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

*E-mail: bobreva@chemy.kolasc.net.ru*

#### **СПЕКТРЫ ИК-ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ В ОБЛАСТИ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ**

##### **Введение**

Нелинейно-оптический сегнетоэлектрический монокристалл ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) обладает высокими электро- и акустооптическими коэффициентами, хорошо регулируемым фоторефрактивным эффектом и является хорошо востребованным материалом для приложений в оптике. Физические характеристики монокристалла ниобата лития можно варьировать в широких

пределах путем изменения отношения Li/Nb и путем легирования фоторефрактивными и нефоторефрактивными катионами<sup>1</sup>. Благодаря широкому практическому применению, технологии получения монокристаллов LiNbO<sub>3</sub> постоянно совершенствуются, а исследованиям физических свойств и тонких особенностей структуры этого кристалла ежегодно посвящаются многие десятки работ. В настоящее время монокристалл ниобата лития стал одним из самых широко изученных нелинейно-оптических материалов. Однако, несмотря на огромный практический и научный интерес к этому кристаллу, существуют некоторые его структурные особенности, которые пока не до конца исследованы и не понято их воздействие на физические характеристики. К одной из этих особенностей относится наличие гидроксильных ионов (ОН<sup>-</sup>) в структуре кристалла. Монокристаллы LiNbO<sub>3</sub>, выращенные в воздушной атмосфере, всегда содержат ОН<sup>-</sup>-ионы, включенные в структуру в процессе роста [1, 2]. ОН<sup>-</sup>-ионы занимают места кислорода в узлах кристаллической решетки. Валентные и деформационные колебания ОН<sup>-</sup>-группы в кристалле ниобата лития хорошо проявляются в спектре комбинационного рассеяния света (КРС) и в инфракрасном (ИК) спектре поглощения. Определенный интерес представляют исследования поведения основных параметров спектральных линий в спектре в зависимости от состава кристалла LiNbO<sub>3</sub> и технологии его выращивания.

В данной работе исследованы спектры ИК-поглощения монокристаллов LiNbO<sub>3</sub>:Mg (0.19-5.91 мол. % MgO), перспективных в качестве нелинейно-оптических материалов с низким эффектом фоторефракции.

### Методика эксперимента

Выращивание монокристаллов LiNbO<sub>3</sub>:Mg (0.19-5.91 мол. %) осуществлялось методом Чохральского по единой технологии и подробно описано в работе [3]. Для выращивания монокристаллов применялась гранулированная шихта конгруэнтного состава (48.6 мол. % Li<sub>2</sub>O), полученная методом синтеза-грануляции [4], которая тщательно перемешивалась с MgO квалификации ос. ч. Все монокристаллы были монодоменизированы методом высокотемпературного электродиффузионного отжига при охлаждении образцов со скоростью 20 град/ч в температурном интервале от ~1240-890 °С в условиях приложения электрического напряжения. Контроль степени монодоменичности осуществлялся методом анализа частотной зависимости электрического импеданса и путем определения величины статического пьезомодуля ( $d_{333ст}$ ) кристаллической були. Образцы для исследования спектров ИК-поглощения вырезались из монодоменизированных кристаллов LiNbO<sub>3</sub>:Mg в форме прямоугольных параллелепипедов (размеры ~8×7×6 мм<sup>3</sup>), ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осями X, Y, Z (Z – полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались. Регистрация спектров производилась с помощью спектрометра IFS 66 v/s фирмы Bruker.

### Результаты и обсуждение

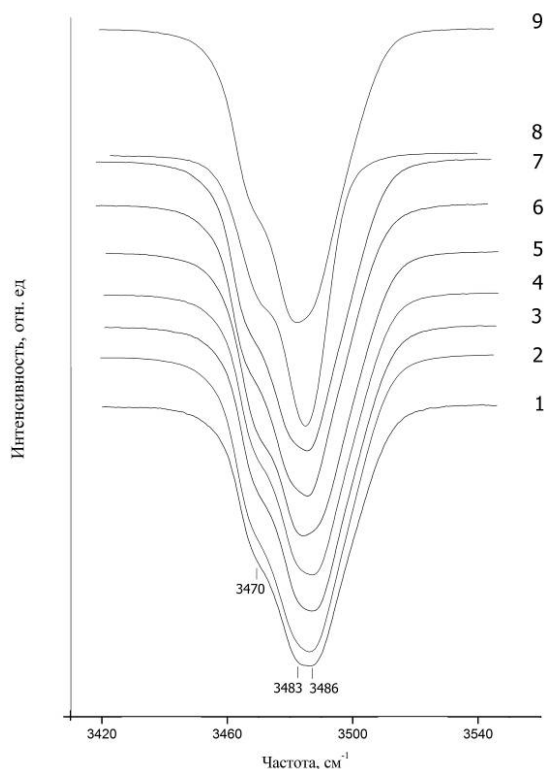
На рис.1 приведены спектры ИК-поглощения монокристаллов LiNbO<sub>3</sub>:Mg (0.19-5.91 мол. % MgO) в области валентных колебаний ОН<sup>-</sup>-групп. В спектре отчетливо проявляются три линии с частотами 3470, 3483, 3486 см<sup>-1</sup>. Многокомпонентность полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям ОН<sup>-</sup>-групп, обусловлена наличием дефектов катионной подрешетки типа Nb<sup>5+</sup>, V<sub>Li</sub> и др. вблизи гидроксильных ионов. Нефоторефрактивные примеси, к которым относится Mg, могут образовывать в кристалле ниобата лития мелкие электронные ловушки [5]. При этом заметно снижается фоторефрактивный эффект за счет повышения эффективности излучательной рекомбинации фотовозбужденных носителей без их захвата на глубокие уровни. Различное соседство ОН<sup>-</sup>-ионов с такими дефектами приводит к изменению жесткости ОН<sup>-</sup>-связей и изменению частоты валентных и деформационных колебаний. Причем частота и форма полос поглощения зависит от состава кристалла и варьируется с изменением концентрации магния.

Для номинально чистых конгруэнтных кристаллов (Li/Nb = 0.946) полоса широкая, ее полуширина около 30 см<sup>-1</sup>. Эта полоса для конгруэнтного кристалла содержит, по крайней мере, три

---

<sup>1</sup> Фоторефрактивные катионы (многозарядные катионы, например, Cu, Fe, Rh и др.) под действием света изменяют свой заряд в кристалле, являются донорами электронов и повышают эффект фоторефракции в кристалле. Нефоторефрактивные катионы под действием света не изменяют свой заряд в кристалле, но при определенных условиях существенно (примерно на два порядка) могут понижать эффект фоторефракции.

перекрывающихся компонента (рис.). В области малых концентраций примеси магния ширина полосы спектра ИК-поглощения близка к ширине полосы в спектре номинально чистого монокристалла конгруэнтного состава. Дальнейшее повышение концентрации примеси приводит к уменьшению интенсивности линий в спектре ИК-поглощения. При достижении «пороговой» концентрации магния в  $\text{LiNbO}_3$  (5-6 мол. %), при которой кардинально изменяется характер вхождения примеси магния в структуру кристалла, а также распределение основных и примесных катионов и вакансий по октаэдрам, наблюдается уширение полос поглощения.



Спектры ИК-поглощения монокристаллов  $\text{LiNbO}_3$ :  
 конгруэнтный  $\text{LiNbO}_3$  (1);  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  – 2 (0.19 мол. %  $\text{MgO}$ ), 3 (0.48), 4 (1.53), 5 (1.65),  
 6 (2.13), 7 (3.02), 8 (5.29), 9 (5.91)

Первый концентрационный порог наблюдается при концентрации магния около 3 мол. %  $\text{MgO}$  [5]. При этом происходит полное вытеснение дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  (катионов  $\text{Nb}^{5+}$ , находящихся в литиевых позициях идеальной структуры стехиометрического состава) в катионной подрешетке [5]. При концентрации магния более 3 % происходит замещение базовых катионов  $\text{Li}^+$ , сопровождающееся увеличением дефектов  $\text{V}_{\text{Li}}$  (вакантных кислородных октаэдров, в которых в идеальной структуре стехиометрического состава должны располагаться катионы  $\text{Li}^+$ ) [5].

Как известно [5], с повышением в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  концентрации нефоторефрактивных примесей  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и др. работают два механизма, конкурирующие между собой. Один (упорядочивающий) приводит к упорядочению катионов вдоль полярной оси и уменьшению количества вакансий лития, другой (разупорядочивающий) – к нарушению порядка следования катионов вдоль полярной оси собственно примесными ионами. Первый механизм работает при малых концентрациях легирующей примеси и приводит к сужению линий в колебательном спектре. С увеличением концентрации примеси второй механизм разупорядочения начинает преобладать и линии в колебательном спектре уширяются [5].

Концентрационное поведение основных параметров линий валентных колебаний ОН-групп в спектре ИК-поглощения кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  подробно анализировалось в обзоре [2]. В ИК-спектре поглощения кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  наблюдали три полосы, соответствующие валентным колебаниям ОН-групп: 3470, 3483, 3530  $\text{cm}^{-1}$ . Оказалось, что легирование магнием влияет в первую очередь на полуширину и интенсивность линий ОН-группы, которая уменьшается с ростом содержания  $\text{Mg}$  [6]. Интересно отметить то, что при увеличении концентрации  $\text{MgO}$  выше

порогового значения (3 мол. %) полосы поглощения с частотами 3470, 3483  $\text{см}^{-1}$  исчезают из спектра и появляется полоса поглощения с частотой около 3534  $\text{см}^{-1}$  [7]. Этот факт необычен и свидетельствует о кардинальной перестройке системы водородных связей в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  при превышении пороговой концентрации легирующей добавки магния, которая, к сожалению, в работе [2] не обсуждается. Механизм этой перестройки не ясен, однако полученные нами данные не подтверждают результаты работ [2, 7]. В наших экспериментах в спектре ИК-поглощения наблюдались полосы с частотами 3470, 3483, 3486  $\text{см}^{-1}$  (что хорошо совпадает с данными работ [2, 7]) и не прослеживалась линия с частотой 3530  $\text{см}^{-1}$ . То есть полученные нами данные не подтверждают наличия кардинальной перестройки системы водородных связей в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  при концентрациях магния более 3 мол. %, выше первого концентрационного порога.

### Заключение

Исследованы спектры ИК-поглощения монокристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$  (0.19-5.91 мол. %) в области валентных колебаний ОН-групп. В спектре ИК-поглощения, независимо от концентрации Mg, наблюдались три полосы с частотами 3470, 3483, 3486  $\text{см}^{-1}$ . При этом каких либо кардинальных изменений в спектре в области концентрационного порога около 3 мол. % MgO, связанных с появлением новых линий или существенным изменением параметров наблюдаемых нами линий, не обнаружено. В частности, наши данные не подтверждают данные работ [2, 7] о появлении при концентрациях магния более 3 мол. % MgO (выше первого концентрационного порога) линии с частотой 3530  $\text{см}^{-1}$ .

### Литература

1. Кузьминов Ю. С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука, 1987. 262 с.
2. Appl. Phys. Rew. / K. Lengyel [et al.]. 2015. No. 2. P. 040601-040628.
3. J. Crystal Growth / M. N. Palatnikov [et al.]. 2006. V. 291. P. 390-397.
4. Перспективные материалы / М. Н. Палатников. 2011. № 2. С. 93-97.
5. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Сидоров [и др.]. М.: Наука, 2003. 255 с.
6. Solid State Commun. / K. Polgar [et al.]. 1986. No. 59. P. 375-379.
7. Zhong G. G., Jian J, Wu Z. K. 11th Intern. Quantum Electronics Conference (23-26 June 1980) MA, IEEE Cat. Boston, 1980. No.80, CH 1561-0. P. 631.

*Д. О. Бондаренко, И. Ю. Маркова, А. М. Рыкунов*

*Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, Белгород*

*E-mail: di\_bondarenko@mail.ru*

## АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МИКРОСФЕР В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ С УЧЕТОМ ИХ СОСТАВА

В настоящее время, с усиленным развитием инновационных направлений, повысилась необходимость в новых композиционных материалах, обладающих повышенными техническими и эксплуатационными характеристиками. В качестве перспективного наполнителя для композитов разнообразного назначения представляет использование микросфер различного состава и происхождения (рис.1).



Рис.1. Происхождение полых микросфер

Микросферы представляют собой тонкодисперсный порошок, состоящий из полых частиц правильной сферической формы, размер которых не превышает 500 мкм [1, 2]. Данное сырье обладает рядом исключительных свойств, что обуславливает масштабность его использования (рис.2).



Рис.2. Области применения микросфер

Микросферы естественного происхождения являются особо значимым элементом сепарируемых зольных отходов, которые образуются в процессе сжигания твердого топлива на тепловых электростанциях. Как правило, содержание полых микросфер в золе-уноса не превышает 3 % [3].

На сегодняшний день существует ряд методик получения микросфер искусственного происхождения, которые не перестают совершенствоваться. Основными являются сжигание природных материалов путем их вторичной переработки и введение порообразователя в основной материал [2]. Одной из наиболее эффективных является технология получения микросфер и микрошариков в плазменном факеле [4, 5]. Данные способы обходятся существенно дороже, но за счет допустимости регулирования свойств на этапе получения, представляют большой интерес с позиции применения в качестве универсального наполнителя композиционных материалов.

Композиты с использованием микросфер обладают повышенной прочностью, огнеупорностью и морозостойкостью, улучшенными антикоррозионными, тепло- и звукоизоляционными характеристиками.

Для анализа областей применения были рассмотрены алюмосиликатные микросферы различного происхождения (первый и второй вид), а также силикатные микросферы (третий вид). Следует отметить, что способ получения микросфер, их состав и размер имеет определяющее значение при использовании в той или иной области.

Химический анализ проводился с помощью флуоресцентного метода на спектрометре серии ARL 9900 Work Station. Полученные результаты показывают, что основным соединением алюмосиликатных микросфер является оксид кремния и оксид алюминия, содержание которых колеблется в пределах 54-60 и 23-40 % соответственно. Основным соединением силикатных микросфер являются оксиды кремния и натрия, содержание которых 68.37 и 15.5 % (табл.).

#### Химический состав алюмосиликатного сырья

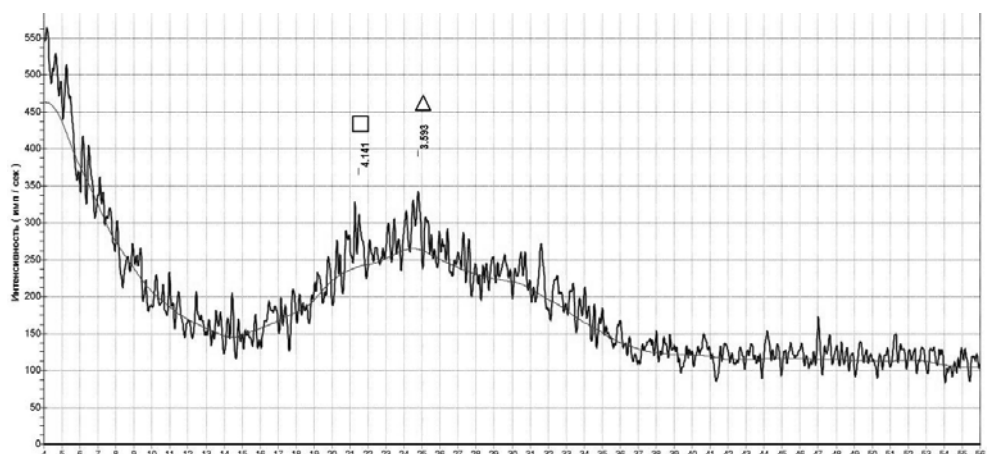
Сырье	Содержание, % по массе								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	CaO	п.п.п.
Первый вид микросфер	59.45	23.72	5.33	4.92	2.48	1.74	0.868	0.685	0.807
Второй вид микросфер	54.99	39.83	1.25	0.465	0.514	0.474	0.957	0.925	0.595
Третий вид микросфер	68.37	1.87	0.092	5.52	0.302	15.5	0.035	7.95	0.361

Рентгенофазовый анализ, проведенный с использованием установки ДРОН-3, показал, что силикатные микросферы представлены аморфной фазой со следами кварца (рис.3а). Степень кристалличности составляет 0.5-0.7 %, размер частиц лежит в пределах 100-250 мкм. Химический анализ показал, что силикатные микросферы представлены Na-Ca-Si-стеклом.

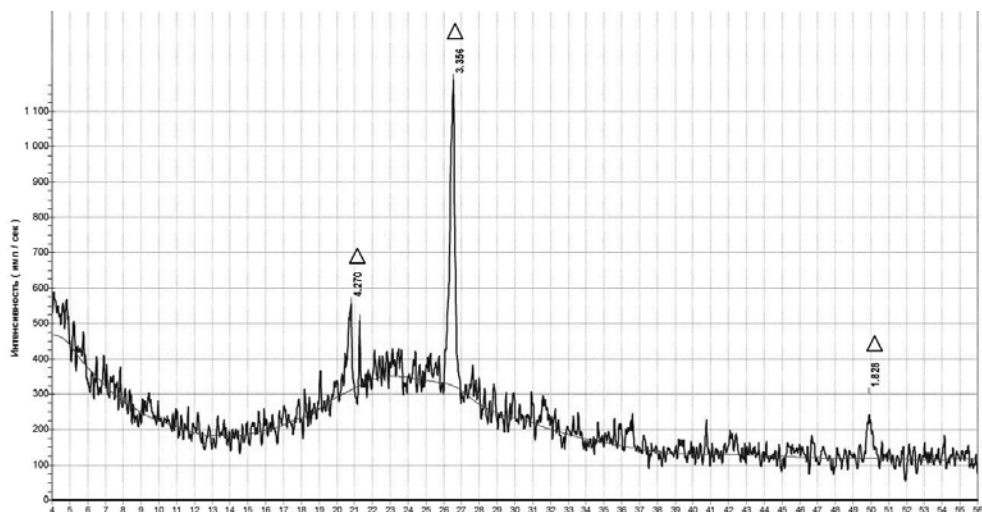
Алюмосиликатные микросферы первого вида представлены аморфной фазой с незначительным количеством кварца (рис.3б). Степень кристалличности – 2.5 %, размер частиц – 20-130 мкм. Алюмосиликатные микросферы второго вида имеют самую высокую степень кристалличности – 11.1 %. Кристаллическая фаза представлена в основном муллитом, кроме того, было обнаружено незначительное количество кристобалита и кварца (рис.5). Муллит способствует



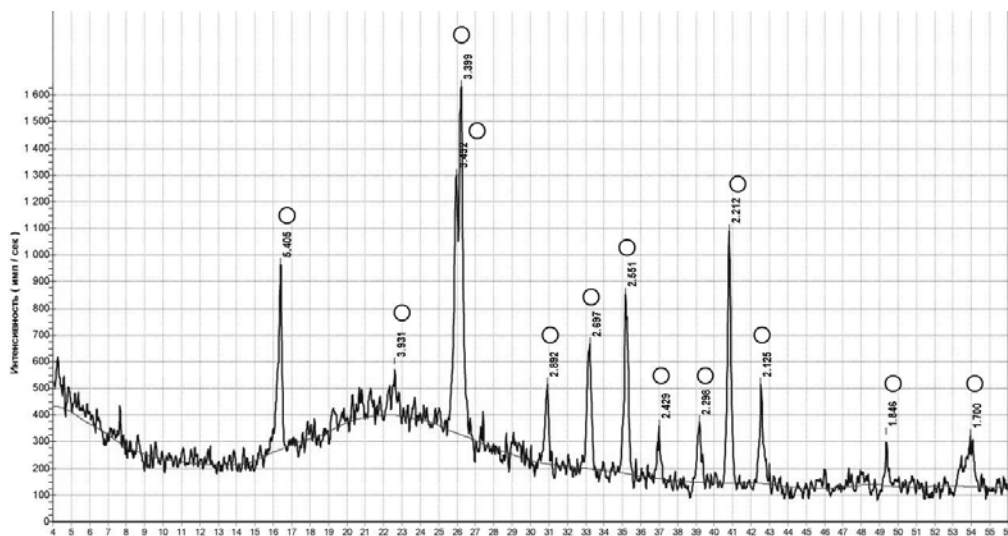
не только повышению химической стойкости, но и росту прочностных характеристик. Размер частиц лежит в пределах 20-120 мкм.



*a*



*б*



*в*

Рис.3. Порошковая рентгеновская дифрактограмма силикатных (*a*) и алюмосиликатных микросфер (первый вид (*б*) и второй вид (*в*):

Δ – кварц; □ – кристобалит; ○ – муллит

Из вышеизложенного можно сделать вывод, что данные алюмосиликатные микросферы (второй тип) будут иметь более высокую химическую устойчивость и прочность на сжатие, чем остальные виды.

Таким образом, в зависимости от целей и задач при получении различных композиционных материалов можно использовать те или иные микросферы.

В строительной отрасли при разработке новых композитов различного назначения основополагающим является доступность и экономичность используемого сырья. Широкое применение микросфер природного происхождения решит проблему утилизации отходов и будет способствовать улучшению экологической обстановки. Заинтересованность в потреблении микросфер искусственного происхождения не уменьшает даже дорогостоящий процесс их изготовления, что также позволит расширить сырьевую базу строительных материалов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, договор № 14-43-08020.*

### **Литература**

1. Физико-химические свойства алюмосиликатных полых микросфер / Т. Н. Теряева [и др.] // Вестник Кузбас. гос. техн. ун-та. 2013. № 5 (99). С. 86-90.
2. Сулаберидзе В. Ш. Эффективность применения наполнителя из полых стеклянных микросфер для повышения качества теплоизоляции зданий. СПб., 2014. 81 с.
3. Дрожжин В. С. Процессы образования, ресурсы и основные свойства полых микросфер в золах-уноса тепловых электростанций: автореферат дис. ... канд. техн. наук. М., 2007. 24 с.
4. Исследование эксплуатационных характеристик стекломикрошариков, полученных методом плазменной обработки / В. С. Бессмертный [и др.] // Вестник Белгород. гос. технол. ун-та им. В. Г. Шухова. 2013. № 3. С. 140-143.
5. Энергосберегающая технология получения стеклометаллических композиционных микрошариков методом плазменного распыления / В. С. Бессмертный [и др.] // Вестник Белгород. гос. технол. ун-та им. В. Г. Шухова. 2014. № 1. С. 146-148.

*Л. Н. Боцман, А. В. Ищенко, А. Н. Боцман*

*Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, Белгород*

*E-mail: lora80@list.ru*

### **МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ЦЕМЕНТОБЕТОН ДЛЯ ДОРОЖНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Повышение требований к надежности, работоспособности и прочности дорожных одежд вызвано ростом грузоподъемности транспортных средств и интенсивности движения на дорогах. За последнее десятилетие автомобильный парк России вырос в три раза. На некоторых дорогах интенсивность движения в 1.5-3 раза превышает допустимую для данной категории дороги.

В России при строительстве дорог по-прежнему применяется морально устаревшая, дорогая и медленная технология асфальтобетонного покрытия, к тому же она не слишком пригодна для климата России и требует частого ремонта. Использование такой технологии ведет в финансово-технологический тупик. Выходом из него могло бы стать использование бетонных технологий [1].

Стабильные транспортно-эксплуатационные показатели, высокая долговечность дают им преимущества перед покрытиями, построенными с применением органических вяжущих, цементобетонные покрытия устраивают непосредственно на месте строительства из свежееуложенного бетона по конструктивным слоям основания.

Бетонное покрытие укладывают на искусственное основание из грунта, обработанного цементом, щебня, обработанного вяжущим или из других прочных материалов. Обеспечение

необходимой ровности и прочности основания позволяет существенно снизить напряжения в цементобетонном покрытии и повысить его работоспособность [2].

Возможность полной механизации строительных работ выдвигает бетонные покрытия дорог на первое место в мире среди усовершенствованных покрытий. В настоящее время ведущие строительные компании обеспечивают качество цементобетонных покрытий автомобильных дорог за счет армирования полотна специальными сетками из различных материалов, например углеродистых, и улучшения бетонных составов за счет введения различных добавок.

В России строительство и реконструкцию автомобильных дорог с цементобетонным покрытием можно осуществлять исключительно за счет отечественных материалов [3], нарастив тем самым объемы выпуска дорожного цемента и других необходимых строительных материалов, а также увеличив число рабочих мест.

В последние годы наблюдается тенденция создания дорожных бетонов повышенной прочности и долговечности [4], что достигается путем модификации структуры бетона химическими добавками: пластифицирующими, воздухововлекающими и газообразующими.

Нами была изучена возможность модифицирования дорожного цементобетона за счет использования пластифицирующей и воздухововлекающей добавок, в качестве которых применяли суперпластификатор Muraplast FK 88 и воздухововлекающую добавку Centrament Air 202 производства MC-Bauchemie.

В ходе исследований были произведены расчет и оптимизация составов бетонной смеси для бетонов дорожных покрытий с использованием метода математического планирования, сущность которого заключается в установлении математической зависимости между заданными свойствами бетона, а также расходом и свойствами составляющих материалов. Получаемая математическая зависимость используется для назначения и поиска оптимальных составов. Построение математических зависимостей производится на основе специальных лабораторных экспериментов с последующим их уточнением в производственных условиях.

Для упрощения математического планирования экспериментов и уменьшения числа варьируемых факторов нами опытным путем было установлено, что в качестве наиболее значимых параметров оптимизации, характеризующих физико-механические свойства дорожного бетона, можно принять количество пластифицирующей и воздухововлекающей добавок и воды (табл.). Затем были выбраны необходимые уровни варьирования факторов так, чтобы любое их сочетание, которое предусмотрено планом, было реализуемо на разработанных моделях и учитывало реальные технологические условия.

#### Условия планирования эксперимента

Факторы		Уровни варьирования			Интервалы варьирования
Натуральный вид	Код вид	-1	0	+1	
Расход пластифицирующей добавки FK 88, %	$x_1$	0.2	0.5	0.8	0.3
Расход воздухововлекающей добавки Air 202, %	$x_2$	0.1	0.3	0.5	0.2
Расход цемента, кг	$x_3$	365.5	430	494.5	64.5

На первом этапе мы провели оценочные испытания при различных комбинациях параметров, чтобы сопоставить теоретические и экспериментальные данные и определить основные факторы и выбрать интервалы их варьирования. На втором этапе провели экспериментальные исследования, применяя многофакторное планирование. Результаты обрабатывались методами математической статистики (рис.1-3).

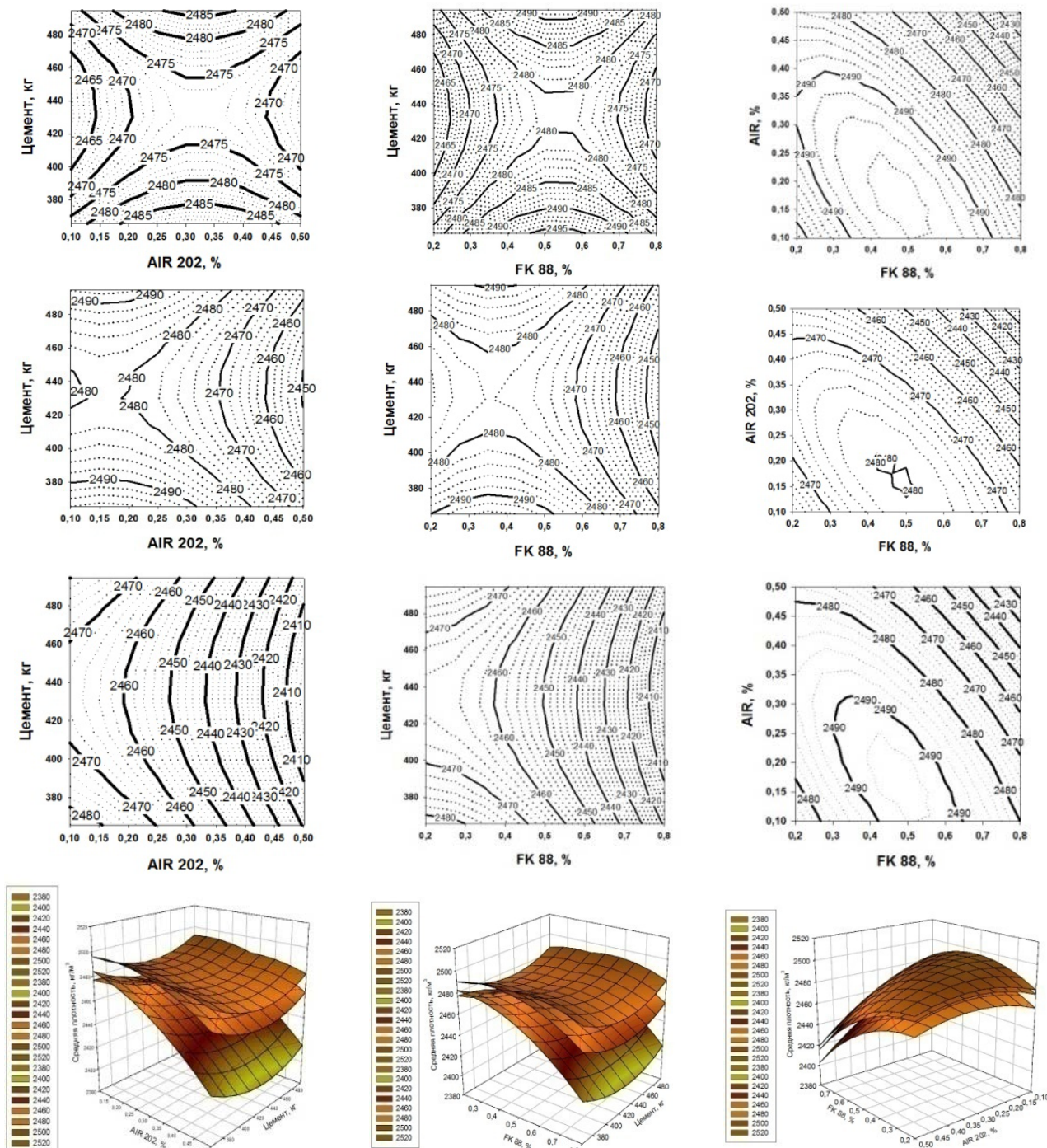


Рис.1. Зависимость плотности бетона с использованием гиперпластификатора MURAPLASTFK 88 от количества добавки и расхода цемента

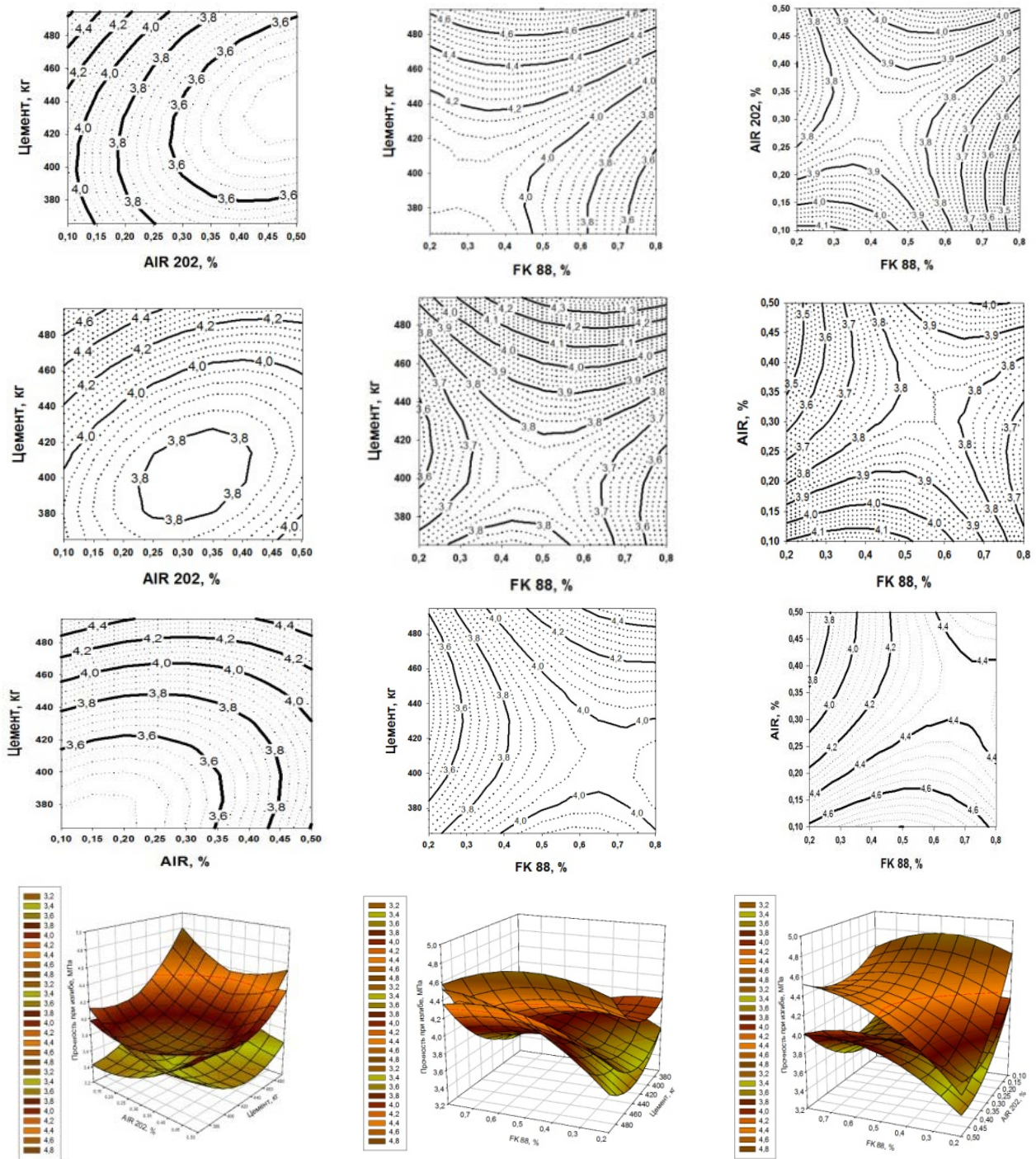


Рис.2. Зависимость прочности бетона при изгибе с использованием гиперпластификатора MURAPLASTFK 88 от количества добавки и расхода цемента

С целью получения достоверных результатов на каждом этапе исследований проводился анализ нескольких образцов, заформованных и исследованных в идентичных условиях и при неизменных технологических параметрах.

Полученные трехмерные графики, отображающие влияние основных факторов на характеристики бетона, являются поверхностями 2-го порядка, ориентированы на оси изменения количества пластифицирующей добавки, воздухововлекающей добавки и воды.

Таким образом, задавая один из интересующих параметров, можно определить состав бетона и спрогнозировать остальные физико-механические свойства.

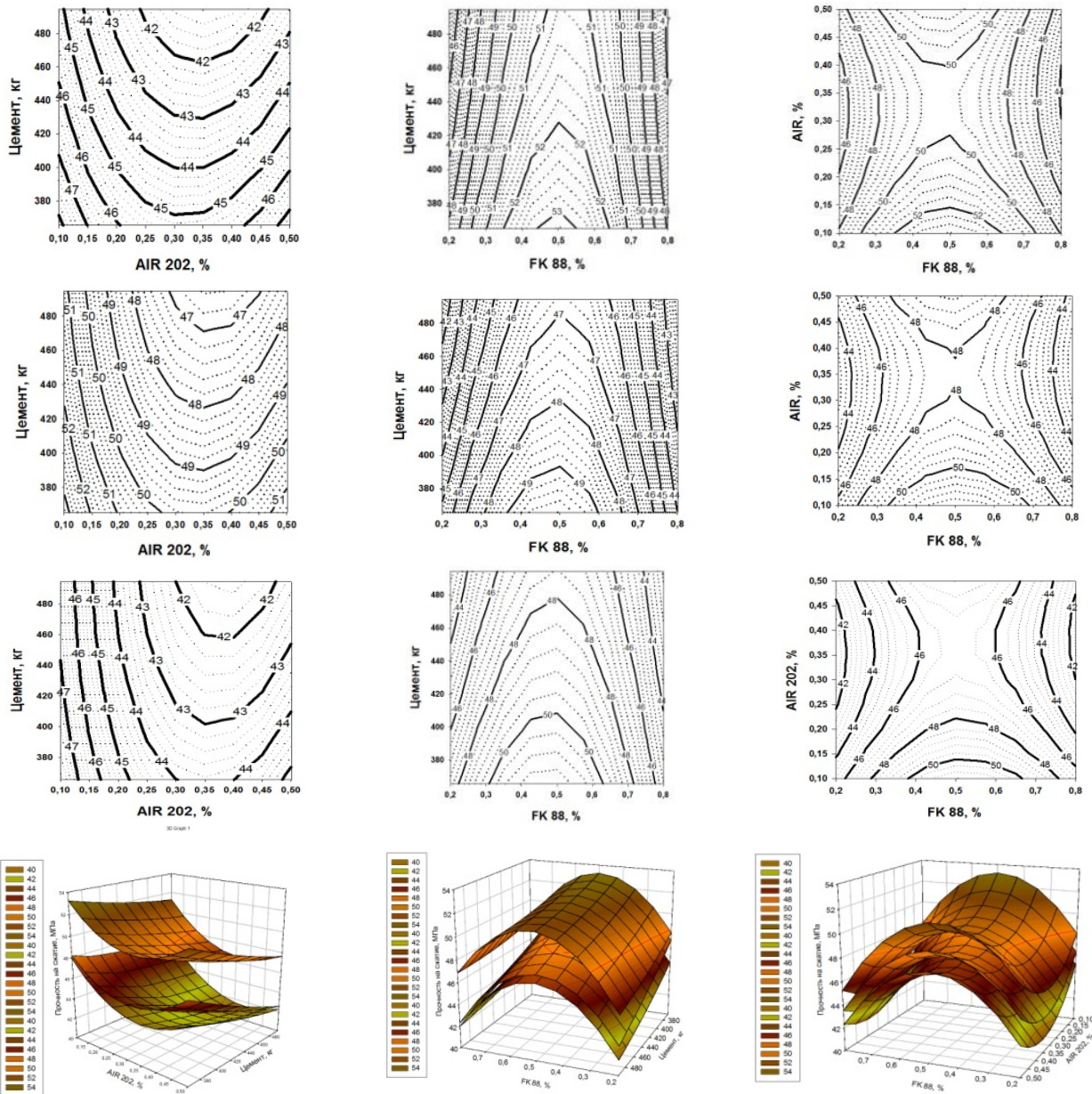


Рис.3. Зависимость прочности бетона на сжатие с использованием гиперпластификатора MURAPLASTFK 88 от количества добавки и расхода цемента

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, договор № 14-41-08024*

### Литература

1. Ушаков В. В. Цементобетонные покрытия автомобильных дорог // Строительная техника и технология. 2001. № 2. С. 17-18.
2. Мартыненко Л. С., Ядыкина В. В., Колосов А. А. Повышение прочности и долговечности дорожного цементобетона // Промышленность строительного материаловедения и стройиндустрия, энерго- и ресурсосбережение в условиях рыночных отношений: тез. докл. Белгород, 1997. С. 27.
3. Ключев С. В., Авилова Е. Н. Бетон для строительства оснований автомобильных дорог на основе сланцевого щебня // Вестник Белгород. гос. технол. ун-та им. В. Г. Шухова. 2013. № 2. С. 38-41.
4. Духовный Г. С., Мирошниченко С. И., Головина О. Н. Повышение эффективности автомобильных дорог промышленного транспорта // Вестник Белгород. гос. технол. ун-та им. В. Г. Шухова. 2009. № 3. С. 155-157.

*А. Е. Вихарев, С. Н. Бритвин, Кржижановская М. Г.  
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург  
E-mail: st020352@student.spbu.ru*

## **ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СЛОЖНЫХ ОКСИДАХ ТИПА LiABO<sub>6</sub> (A = Nb, Ta; B = W, Mo)**

### **Введение**

Синтез новых соединений и материалов, особенно соединений с заданными свойствами, является перспективным направлением материаловедения [1-3]. Одними из таких соединений являются гибридные вещества на стыке органической и неорганической химии с использованием кристаллохимического подхода.

Для получения таких гибридных органо-неорганических соединений перспективны минералоподобные сложные оксиды ниобия и тантала типа LiABO<sub>6</sub> (A = Nb, Ta; B = Mo, W), используемые в качестве «матриц-хозяев» для органических молекул. Структуры этих веществ являются основой для синтеза таких гибридных соединений, что диктует разносторонний подход для изучения их неорганической части. Одним из направлений такого подхода является высокотемпературная рентгенография, которая дает обширную информацию о структурной устойчивости соединений при изменении температуры. Авторами приведены результаты исследований высокотемпературных фазовых переходов ряда катион-замещенных оксидов LiABO<sub>6</sub>, полученных методом высокотемпературного твердофазного синтеза.

### **Экспериментальная часть**

Для получения искоемых веществ были взяты оксиды Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, а также карбонат Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Реакционная смесь для каждого синтеза тщательно перемешивалась в ступке в течение примерно 2 ч. Далее порошки были спрессованы в таблетки диаметром 11 мм и высотой 4-5 мм при силе давления 50 кН. Полученные таблетки были помещены в платиновый тигель и поставлены в печь. Температурный режим был подобран индивидуально для каждого синтеза на основе анализа литературных данных. Порядок эксперимента был общим: нагрев в течение 3-4 ч до нужной температуры, выдержка 24 ч при этой температуре, повторное перемешивание и прессование, затем снова нагрев 3-4 ч, на этом этапе время выдержки может быть разным.

Полученные вещества были исследованы методами рентгенофазового анализа и терморентгенографии. Оба исследования были проведены на приборе Rigaku Ultima IV (размер гониометра 185 мм) с высокотемпературной приставкой. Конечная температура нагрева была разной для соединений с W и Mo – 780 и 600 °С соответственно.

Съемки проводились как при повышении, так и при понижении температуры. Диапазон съемок по углам 2θ составлял 3-85°, шаг по температуре между съемками в обоих случаях – 20 °С.

Определение фаз, а также анализ терморентгенограм проводились в пакете программ PDXL от Rigaku.

### **Результаты экспериментов**

В результате синтезов были получены искомые сложные оксиды: LiNbWO<sub>6</sub>, LiTaWO<sub>6</sub>, LiNbMoO<sub>6</sub>, LiTaMoO<sub>6</sub> (рис.1). Для всех оксидов на дифрактограммах наблюдается небольшое смещение пиков по мере приближения к более высоким температурам. Это связано со слоистым структурным мотивом данных соединений, что, в свою очередь, ведет к термическому расширению по направлению, перпендикулярному плоскости слоев.

Как видно из рис.2 и 3, для LiNbWO<sub>6</sub>, LiTaWO<sub>6</sub> не наблюдается фазовых переходов и новых фаз, что, по-видимому, связано с ограничением верхней границы температурного интервала в 780 °С, поскольку, как видно из рисунка, при температурах 600-780 °С начинают появляться новые пики в диапазоне углов 85-100°.

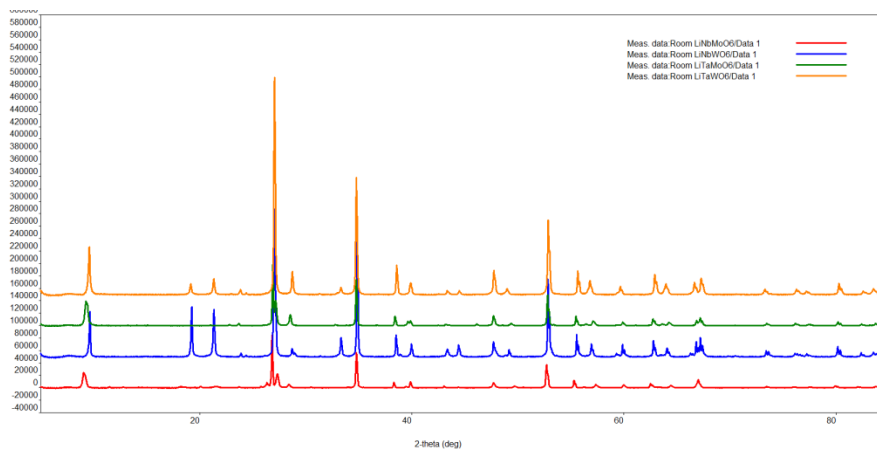


Рис.1. Общий вид дифрактограмм полученных оксидов (снизу вверх):  $\text{LiNbMoO}_6$ ,  $\text{LiNbWO}_6$ ,  $\text{LiTaMoO}_6$ ,  $\text{LiTaWO}_6$

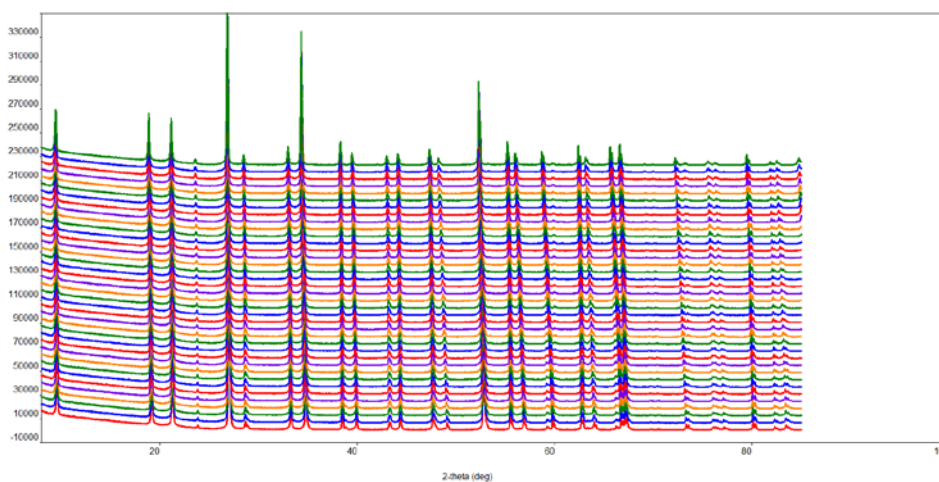


Рис.2. Терморентгенограмма  $\text{LiNbWO}_6$ ,  $t = 20\text{--}780\text{ }^\circ\text{C}$

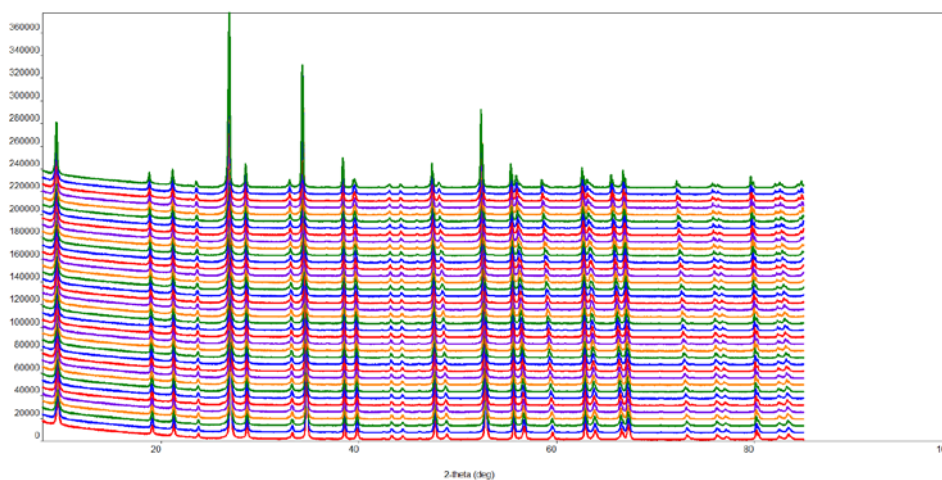


Рис.3. Терморентгенограмма  $\text{LiTaWO}_6$ ,  $t = 20\text{--}780\text{ }^\circ\text{C}$

Более интересная ситуация обстоит с оксидами  $\text{LiNbMoO}_6$ ,  $\text{LiTaMoO}_6$  (рис.4, 5). Терморентгенограммы для них представлены в увеличенном масштабе, поскольку именно в этой части спектров наблюдается образование новых фаз. В первом случае прослеживается выраженное повышение симметрии после прохождения температуры  $570\text{ }^\circ\text{C}$ , а также смещение пиков из-за



термического расширения перпендикулярно слоям. Изменение симметрии в данном случае проходит обратимо, однако при охлаждении возвращение пиков проходит при температуре 540 °С.

В случае  $\text{LiTaMoO}_6$  наблюдается появление новой фазы, существующей в температурном интервале 510-570 °С, при температуре 600 °С интенсивность пиков этой фазы начинает падать. Образование фаз проходит обратимо, исчезновение пиков фазы при охлаждении – при температуре 530 °С.

Таким образом, полученные результаты наглядно демонстрируют термическое поведение синтезированных оксидов. Можно с уверенностью сказать, что в диапазоне температур, где предполагается использование данных соединений (~20-50 °С), выбранные оксиды устойчивы к изменению температуры. Так, например, при температуре до 200 °С не наблюдается смещения пиков по  $2\theta$ , а значит, и расстояние между слоями остается неизменным, что обеспечит сохранность органической молекулы в межслоевом пространстве.

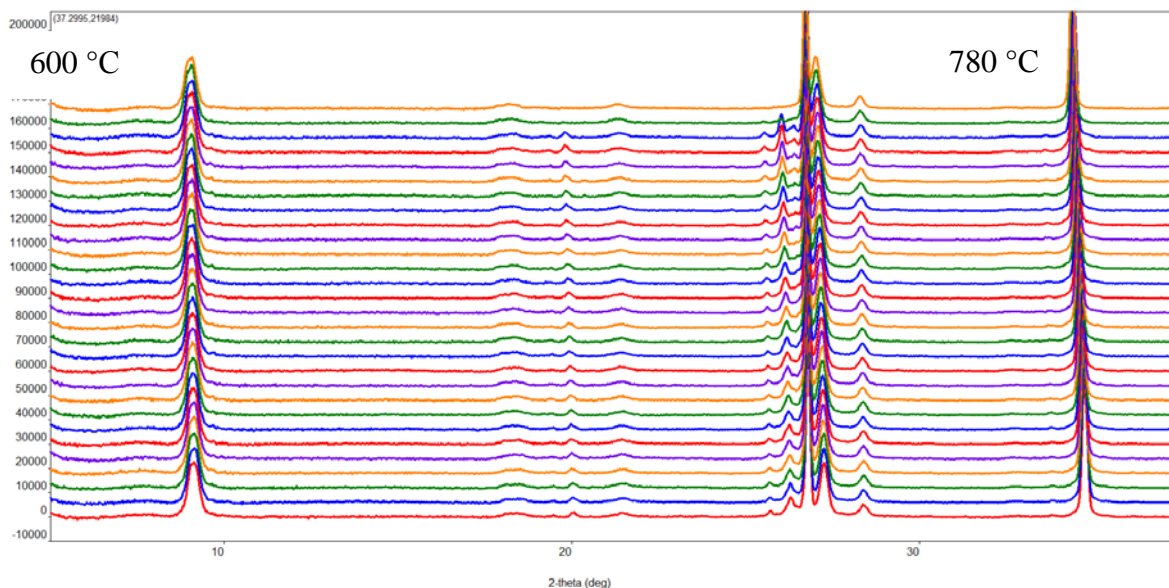


Рис.4. Термортентнограмма  $\text{LiNbMoO}_6$ ,  $t = 20-600$  °С

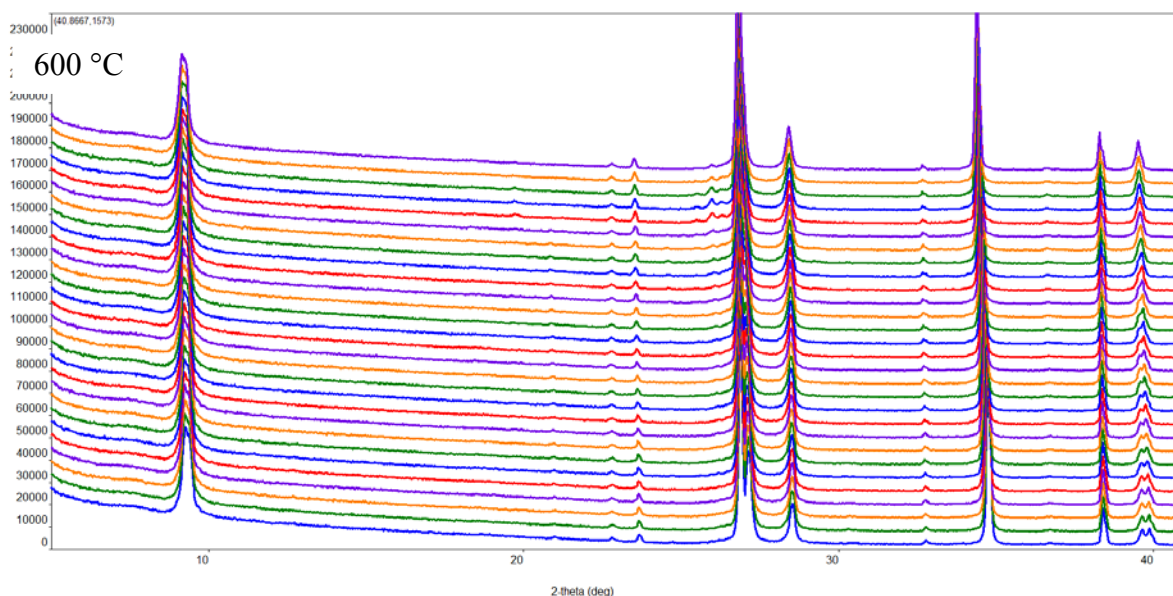


Рис.5. Термортентнограмма  $\text{LiTaMoO}_6$ ,  $t = 20-600$  °С

В то же время для получения полной картины необходимо проводить глубокий фазовый анализ, в т. ч. получить данные о температурах плавления веществ методами ДТА и ДСК, построить зависимости параметров элементарной ячейки от температуры и рассчитать коэффициенты термического расширения для каждого из полученных веществ.

## Заключение

1. По данным терморентгенографии для  $\text{LiTaMoO}_6$  выявлено образование новой фазы, которая существует в температурном диапазоне 510-570 °С (рис.5).
2. Анализ дифрактограм показал, что для  $\text{LiNbMoO}_6$  наблюдается повышение симметрии вещества в области температур 570-600 °С (рис.4).
3. При анализе данных по терморентгенографии для  $\text{LiNbWO}_6$  и  $\text{LiTaWO}_6$  обнаружены небольшие смещения пиков – порядка одного градуса, новых фаз и фазовых переходов не наблюдается (рис.2, 3).

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта СПбГУ № 3.37.222.2015. Экспериментальная часть выполнена в лаборатории высокотемпературного синтеза кафедры кристаллографии геологического факультета СПбГУ. Данные по терморентгенографии получены в ресурсном центре СПбГУ «Рентгендифракционные методы исследования».*

## Литература

1. Kajava T., Gaeta A.L. // Optics letters. 1996. V. 21. No. 16. P. 1244.
2. Tanika Kar, P.N.P. Choudary // Structural dielectric and electrical properties of  $\text{LiNbMoO}_6$  ceramics // Material letters. 1997. 32. P. 109-113.
3. Gomez-Romero P. Hybrid organic-inorganic materials: in search of synergic Activity // Advanced Materials. 2001. Vol. 13. P. 163-174.
4. Layered hydrazinium titanate: advanced reductive adsorbent and chemical toolkit for design of titanium dioxide nanomaterials / S. N. Britvin [et al.] // J. American Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 9516-9525.

**Я. Ю. Ганичева,<sup>1,2</sup> Н. Ю. Яничева,<sup>1,3</sup> Г. О. Калашникова<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup>Центр наноматериаловедения КНЦ РАН, Апатиты

<sup>2</sup>Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты

<sup>3</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты

E-mail: yaroslava.ksc\_ras@mail.ru

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗРАБОТАННЫХ В КОЛЬСКОМ НАУЧНОМ ЦЕНТРЕ РАН ТИТАНОСИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Титаносиликаты с различными мотивами кристаллической структуры представляют большой интерес для областей промышленности и материаловедения, в связи с чем направленный поиск в природе, определение условий образования и изучение их функциональных свойств становится важной задачей. Многие титаносиликатные материалы – аналоги минералов иванюкита, линтисита, зорита и ряда других – получены по разработанным технологическим схемам в результате гидротермального синтеза на основе минерального сырья Кольского п-ова [1].

Изучение сорбционных свойств синтезированных титаносиликатов проводилось как на модельных растворах, так и на реальных жидких радиоактивных отходах (ЖРО) «СевРАО». В результате проведенных экспериментов установлено, что иванюкит может быть использован как селективный сорбент радионуклидов Cs и Sr из ЖРО любого состава [2, 3], слоистый титанат гидразиния (ЛНТ-9) – как коллективный сорбент радионуклидов Cs, Sr, Co, Ni, Eu, Tc, Th, U, Pu и др. из ЖРО любого состава [4], а SL3:Ag – в качестве селективного регенерируемого сорбента радионуклидов йода [5]. Предложена схема прямой переработки жидких радиоактивных отходов широкого спектра составов с помощью рассматриваемых материалов в прочную и устойчивую к самооблучению и воздействию агрессивных сред титанатную керамику, причем без потери радионуклидов [6].

Изучение процессов селективного и коллективного извлечения и концентрирования благородных металлов из соляно- и серноокислых растворов позволило выявить перспективы применения в этой области иванюкита и SL3 с возможностью дальнейшего использования модифицированных благородными металлами титаносиликатов в качестве катализаторов различных химических процессов, а также в области медицины.

Изучение фотокаталитической активности (ФКА) ряда титаносиликатов в видимой области света показало, что наибольшую фотокаталитическую активность проявляют иванюкит, ETS-4, AM-4, а также смесь иванюкита, ETS-4 и ситинакита.

Таким образом, полученные титаносиликатные материалы могут иметь различное практическое применение: быть использованы в качестве эффективных сорбентов для селективного или коллективного извлечения из ЖРО различных радионуклидов, с последующим получением титанатной керамики для их долговременной консервации, применены в процессах избирательного или совместного извлечения и концентрирования благородных и цветных металлов из промышленных растворов, а также в областях медицины и (фото)катализа.

**Благодарность.** Авторы выражают признательность Г. Ю. Иванюку, В. Н. Яковенчуку, С. В. Кривовичеву, С. Н. Бритвину, М. Г. Кржижановской, Е. С. Житовой, Е. А. Селивановой, Я. А. Пахомовскому, Е. Э. Савченко, А. В. Базай, Л. Г. Герасимовой, В. Н. Коровину, Е. А. Поздеевой, А. Г. Касикову, С. В. Дрогобужской, И. Р., Елизаровой, Р. Г. Кушляеву.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Поисковые фундаментальные научные исследования в интересах развития Арктической зоны Российской Федерации», Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.*

## Литература

1. Ганичева Я. Ю., Калашникова Г. О., Яничева Н. Ю. Перспективы использования титанового сырья Кольского полуострова для синтеза микропористых титаносиликатов // Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий: материалы IX Межрегион. науч.-техн. конф. (Апатиты, 15-17 апреля 2015 г.). Апатиты: КНЦ РАН, 2015. С. 21-24.
2. Яничева Н. Ю., Калашникова Г. О., Ганичева Я. Ю. Гидротермальный синтез иванюкита-Na из минерального сырья Мурманской области // Полифункциональные химические материалы и технологии: материалы междунар. науч. конф. (Томск, 21-22 мая 2015 г.). Томск, 2015. Т. 2. С. 284-287.
3. Пат. 2539303 Российская Федерация, МПК С 01 G 23/00, С 22 В 3/04. Способ получения титанокремниевой натрийсодержащей композиции / Герасимова Л. Г. [и др.]. № 2013155111/04; заявл. 11.12.2013; опубл. 2015, Бюл. № 2.
4. Patent WO2011/116788A1. Layered Titanates / S. N. Britvin [et al.]
5. Пат. 2567314 Российская Федерация, МПК С 01 G 23/00, С 01 В 37/00, 33/20. Способ получения кристаллического титаносиликата Калашникова Г. О. [и др.]. № 2014114241/05; заявл. 10.04.14; опубл. 2015, Бюл. № 31.
6. Пат. 2560407 Российская Федерация, МПК G 21 F 9/16, G 21 F 9/04. Способ иммобилизации радионуклидов из жидких радиоактивных отходов / Иванюк Г. Ю. [и др.]. 2015, Бюл. № 30.

## А. Н. Гостева

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

*E-mail: pechenyuk@chemy.kolasc.net.ru*

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ ПЕРВОГО ПЕРЕХОДНОГО РЯДА С МОЧЕВИНОЙ И ДИАМИНАМИ

Одним из перспективных направлений развитых в настоящее время исследований, посвященных получению функциональных материалов из соединений-прекурсоров, является получение биметаллических порошков путем термолиза двойных комплексных соединений (ДКС). ДКС – это соединения, состоящие из комплексного катиона и комплексного аниона. Стехиометрия ДКС-прекурсора строго задает стехиометрию конечного продукта. Термолиз позволяет получить твердые фазы, например, твердые растворы или сложные оксиды при значительно более низких температурах, чем это делается иными способами, а также получать метастабильные фазы, которые нельзя получить иначе.

Для того чтобы получить биметаллические функциональные материалы с заданными свойствами, необходима обширная фундаментальная информация о протекании процесса термолитза, включая сведения о роли структуры и состава ДКС, то есть природы центральных атомов и лигандов, газовой среды, в которой проводится термолитз, и режима нагрева.

Данная работа посвящена исследованию термического разложения ДКС, перечисленных в табл.1. В качестве центральных атомов (ц. а.) присутствуют Cr, Co, Cu, Ni, Fe; в состав катиона входят лиганды: мочевины (ur), en (этилендиамин) и tn (1,3-пропилендиамин); лиганды аниона: цианид-, оксалат- и нитрит-ионы. Соединения охарактеризованы элементным и кристаллооптическим анализом, РФА, ИК-спектроскопией и ДТА. Также проведено измерение плотности ДКС.

Таблица 1

Формулы исследованных ДКС

№	Формула	№	Формула
I	$[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	VIII	$[\text{Co}(\text{en})_3]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
II	$[\text{Cr}(\text{ur})_6]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	IX	$[\text{Cu}(\text{tn})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
III	$[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	X	$[\text{Cu}(\text{tn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{KCl}$
IV	$[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	XI	$[\text{Cu}(\text{tn})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
V	$[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	XII	$[\text{Ni}_5(\text{tn})_9][\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
VI	$[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	XIII	$[\text{Ni}(\text{tn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
VII	$[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	XIV	$[\text{Ni}(\text{tn})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Для каждого соединения проводился термический анализ в атмосферах воздуха и аргона, с помощью которого определялись экстремальные точки на кривой ДТГ, соответствующие основным этапам потерям массы. Для примера рассмотрим сравнительную термограмму ДКС IX на рис.1 в трех видах атмосферы: окислительной (воздух), инертной (Ar, N<sub>2</sub>) и восстановительной (H<sub>2</sub>). Видно, что соединение сохраняет свою кристаллическую структуру до температуры ≤100 °С, т. е. до тех пор, пока сохраняется кристаллизационная вода и, следовательно, водородные связи в структуре. Видно, что минимальный остаток массы наблюдается в случае атмосферы водорода: получена смесь металлов с примесью оксида железа. Наибольшие остатки получены в атмосферах N и Ar, видно, что эти две кривые совпадают, в остатках фиксируется Cu<sup>0</sup>, оксиды Fe и большое количества C в виде карбида железа. Температура конца разложения в атмосфере воздуха ниже, чем в атмосфере H<sub>2</sub>, наиболее высокие температуры термолитза наблюдаются в атмосфере Ar.

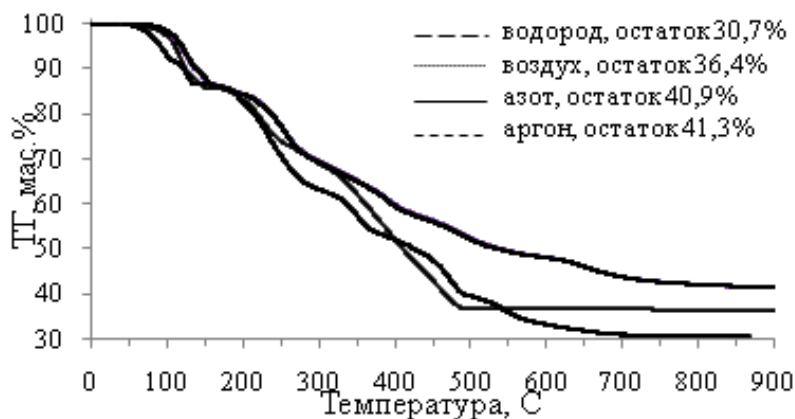


Рис.1. Кривые ТГ для ДКС IX в различных атмосферах

Для более глубокого изучения процесса термолитза были проведены точечные опыты при температурах, определенных с помощью термического анализа. Идентифицированы и количественно проанализированы все твердые и газообразные продукты термолитза. Рассмотрим влияние атмосферы, в которой проводился термолитз, на фазовый состав твердых продуктов термолитза в статических экспериментах с часовой выдержкой и без нее. Видно, что в атмосфере воздуха (табл.2) для всех ДКС конечными твердыми продуктами являются простые и смешанные оксиды центральных атомов.

В инертной атмосфере наблюдается образование металлов (табл.2): для ДКС VII, VIII, XII–XIV образуются твердые растворы Co-Fe и Ni-Fe с примесью простых и сложных оксидов металлов ц. а., а в случае медьсодержащих ДКС образуется  $\text{Cu}^0$ , карбид и оксиды железа. Для ДКС X также образуется  $\text{Fe}^0$ . В атмосфере аргона при термоллизе ДКС I–VI твердыми продуктами являются смеси простых и сложных оксидов хрома, железа и кобальта, в случае соединений с Co также определяется  $\text{Co}^0$ . В твердых остатках обнаружено большое количество свободного углерода. Так, например, при разложении VII при температуре 900 °С в остатке остается 45 % углерода от исходного содержания. В свою очередь, в остатках, полученных при термоллизе на воздухе и в атмосфере водорода, остаточное содержание углерода не превышает 2 %.

Таблица 2

Результаты термоллиза

ДКС	Воздух	Водород	Аргон	Содержание углерода
I	$_{234}\text{FeCr}_2\text{O}_4$	Fe, $\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,	16.7
II	$\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ , $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$	Fe, $\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$	11.9
III	$\text{Co}_2\text{CrO}_4$ , $\text{CoCr}_2\text{O}_4$	Co, $\text{Cr}_2\text{O}_3$	Co, $\text{Cr}_2\text{O}_3$	8.6
IV	$\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ , $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$	Fe, $\text{FeCr}_2\text{O}_4$	$\text{FeCr}_2\text{O}_4$	8.3
V б/в	$\text{CoCr}_2\text{O}_4$ , $(\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-CoO})$	Co, $\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Co	3.3
VI	$\text{Co}_2\text{CrO}_4$ , $\text{CoCr}_2\text{O}_4$	Co, $\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ , $\text{CoCr}_2\text{O}_3$	1.7
VII	CoO, $\text{CoFe}_2\text{O}_4$	CoFe	$\text{Co}_7\text{Fe}_3$ , $\text{Fe}_{15,1}\text{C}$ , $\text{CoFe}_2\text{O}_3$ (прим.)	45.4
VIII	CoO, $\text{CoFe}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$	CoFe	CoFe, $\text{CoFe}_2\text{O}_3$ , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	16.4
IX	CuO, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\text{CuFe}_2\text{O}_4$	Cu, Fe, $\text{Fe}_{15,1}\text{C}$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$	Cu, $\text{Fe}_{15,1}\text{C}$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$	7.1
IX б/в	CuO, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\text{Fe}_5\text{CuO}_8$	Cu, Fe	Cu, $\text{Fe}_{15,1}\text{C}$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (прим.)	30.4
X	CuO, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , KCl, $\text{Cu}_{0,32}\text{Fe}_{2,68}\text{O}_4$ , $\text{KFe}_{11}\text{O}_7$	Cu, $\text{Fe}_5\text{C}_2$ , $\text{Fe}_{15,1}\text{C}$ , KCl	Cu, Fe, $\text{Fe}_{15,1}\text{C}$ , $\text{Cu}_2\text{O}$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , KCl	10.0
XI	CuO, FeO, $\text{CuFe}_2\text{O}_4$	Cu, Fe, $\text{Fe}_{15,1}\text{C}$ , $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ (прим.), $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (прим.)	Cu, $\text{Fe}_{15,1}\text{C}$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$	7.9
XII	NiO, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\text{NiFe}_2\text{O}_4$	$\text{Ni}_3\text{Fe}$	$\text{Ni}_3\text{Fe}$ , $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , NiO, $\text{Fe}_3\text{O}_4$	12.4
XIII	NiO, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\text{NiFe}_2\text{O}_4$	$\text{Ni}_3\text{Fe}$	$\text{Ni}_3\text{Fe}$ , $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , NiO, $\text{Fe}_3\text{O}_4$	9.0
XIII б/в	Ni, $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\text{NiFe}_2\text{O}_4$	Ni, NiFe	$\text{Ni}_3\text{Fe}$ , NiO	26.9
XIV	$\text{Ni}_3\text{Fe}$ , $\text{NiFe}_2\text{O}_4$	Ni, $\text{Ni}_3\text{Fe}$	$\text{Ni}_3\text{Fe}$ , $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , NiO, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$	16.7

Примечание. Содержание углерода дано в твердом остатке от прокалывания в Ar, % от исх.; прим. – примесь.

При термоллизе в атмосфере водорода (табл.2) для ДКС, в состав которых входят кобальт и никель, как и в атмосфере аргона, образуются твердые растворы Co-Fe и Ni-Fe. При термоллизе ДКС IX, XI образуются смеси  $\text{Cu}^0 + \text{Fe}^0$  с примесью простых и смешанных оксидов и карбидов железа, для соединения X образуется смесь  $\text{Cu}^0 + \text{Fe}_{15,1}\text{C}$ . При восстановлении ДКС I–VI образуются смеси оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и металлического кобальта и железа.

Для понимания термического разложения ДКС очень важно знать природу не только твердых, но и газообразных продуктов термического разложения (ГПТР). Газообразные продукты были изучены с помощью ИК- и масс-спектроскопических исследований для атмосфер воздуха, аргона и азота.

В ДКС VII–XIV в качестве лиганда катиона использованы диамины. На рис.2 приведены результаты ИК-анализа ГПТР IX, видно, что газовые продукты в атмосферах азота и аргона идентичны. При замене лиганда катиона с ep на tp и ц. а. катиона с Cu на Co и Fe ГПТР не изменяются. Преобладающими газовыми продуктами являются  $\text{NH}_3$  и HCN.

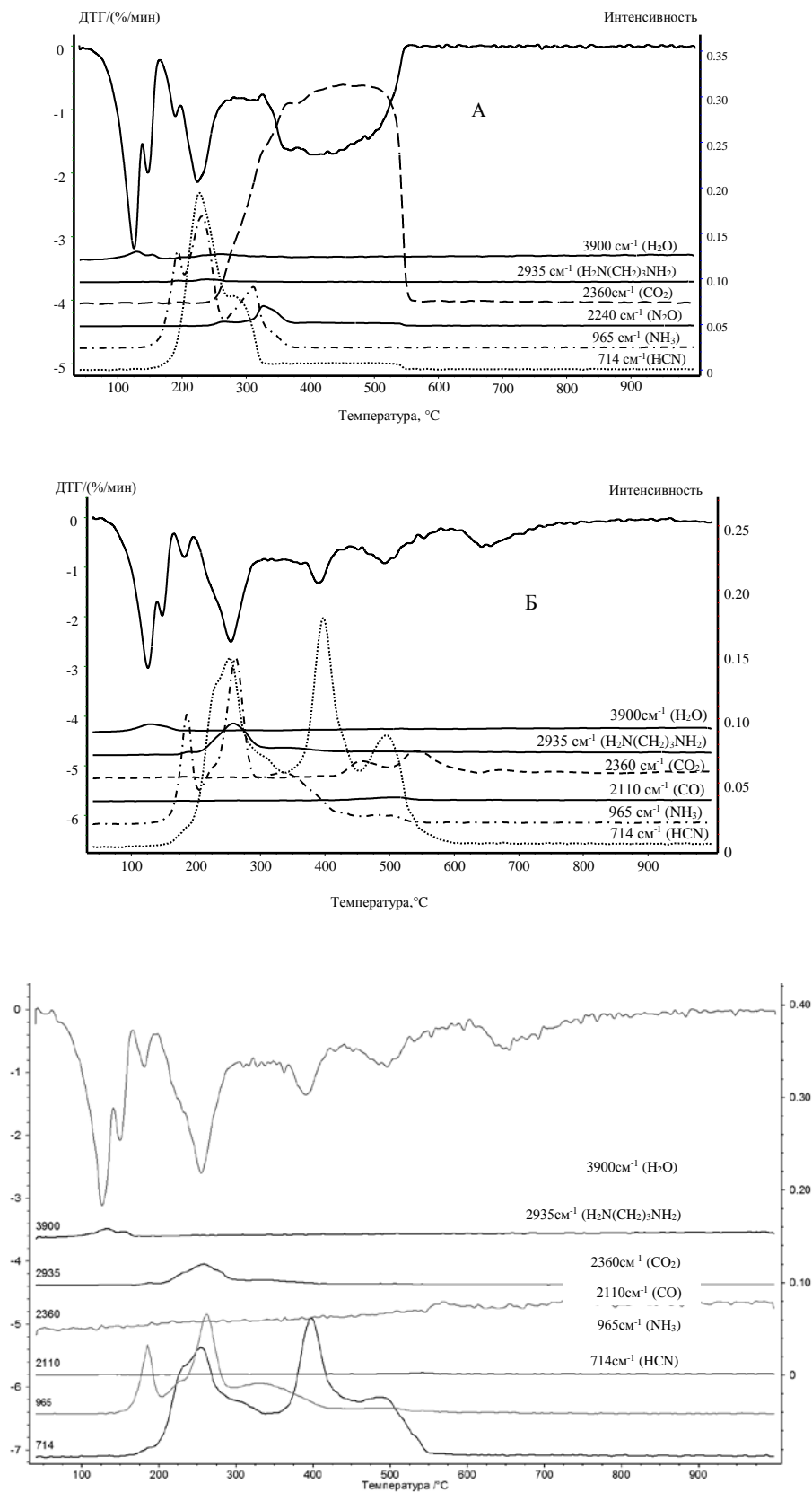


Рис.2. Кривые ДТГ и интенсивностей сигналов ИК при соответствующих длинах волн для ДКС IX в атмосфере воздуха (А), азота (Б) и аргона (В), в одном масштабе

С помощью представленных данных ИКС-анализа хорошо видно, что как в данном случае, так и во всех рассмотренных далее деструкция комплексных катионов и анионов начинается одновременно, так как выделение  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCN}$  (результат превращения цианогрупп) начинается также одновременно. Азот, выделяющийся в виде аммиака, обязан своим происхождением и диамину, и цианогруппам. Отметим сразу, что в виде  $\text{HCN}$  удаляется не более половины координированных групп  $\text{CN}^-$ .

В атмосфере воздуха при температуре около  $180^\circ\text{C}$  начинается деструкция ДКС IX с потерей кристаллической структуры и выделением  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCN}$ , а затем от  $\sim 270^\circ\text{C}$  начинается выделение  $\text{CO}_2$  как продукта сгорания лигандов. В атмосфере аргона выделение ГПТР начинается при тех же температурах, что и в атмосфере воздуха. Аналогичная картина наблюдалась для всех ДКС, содержащих  $\text{CN}$ -группы. В атмосферах  $\text{Ar}$  и  $\text{H}_2$  азот, входящий в состав лигандов, удаляется также в виде элементарного азота в интервале температур приблизительно  $600\text{--}700^\circ\text{C}$ .  $\text{CO}$  выделяется при термоллизе всех комплексов в атмосфере аргона.

В атмосфере  $\text{H}_2$  количественно был определен  $\text{NH}_3$ , на основании ранних работ [1, 2] мы предполагаем, что часть углерода удаляется в виде углеводородов.

Во всех видах атмосфер координированные лиганды катиона (диамины и мочевины) частично удаляются в неизменном виде.

Рассмотрим ГПТР ДКС I–VI. При термоллизе ДКС I, в состав которого входит хром и ферроцианид-ион, в качестве основных ГПТР во всех трех атмосферах зафиксированы  $\text{HNCO}$  и  $\text{NH}_3$  как продукты разложения мочевины и  $\text{HCN}$ .  $\text{CO}_2$  выделяется при термоллизе в атмосфере водорода как продукт деструкции  $\text{ug}$  и/или  $\tilde{\text{N}}_2\hat{\text{I}}_4^{2-}$ . Однако результаты газового анализа всех ДКС с координированным цианолигандом отрицают выделение  $\text{CO}_2$  в атмосфере аргона. При замене лиганда аниона с цианогрупп (I) на оксалат-ионы (IV) в атмосфере воздуха газовые продукты несколько меняются –  $\text{HNCO}$  не выделяется. Деструкция ДКС IV начинается при более низких температурах с разницей  $30^\circ\text{C}$ , чем в случае с ДКС I.

Отдельно рассмотрим комплекс VI, так как его термическое поведение отлично от всех остальных ДКС. Его термоллиз практически не зависит от атмосферы термолиза из-за происходящей при нагревании бурной внутрисферной окислительно-восстановительной реакции между лигандами:  $\text{ug}$  (восстановитель) и  $\text{NO}_2^-$  (окислитель). Это соединение обладает наименьшей термической устойчивостью: в атмосферах аргона и водорода оно заканчивает разлагаться уже при температуре  $300^\circ\text{C}$ . ГПТР представлены на рис.3, из которого видно, что во всех атмосферах они одинаковы:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HN}_3$ , оксиды азота и вода.

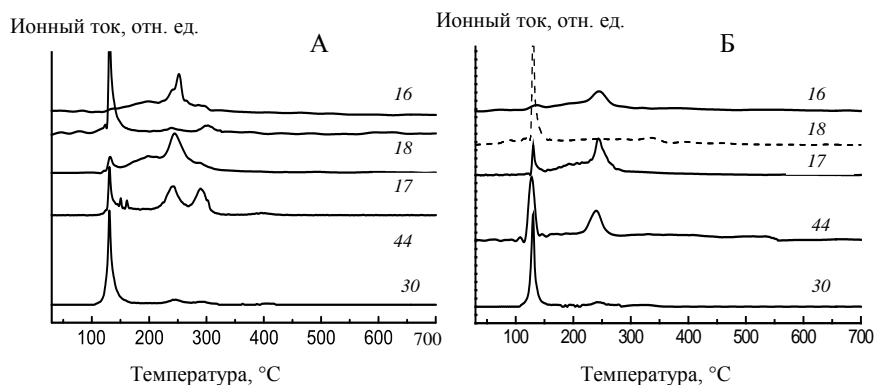


Рис.3. Масс-спектрометрический анализ ДКС VI, проведенный в атмосфере воздуха (А) и аргона (Б), (массовым числам наиболее вероятно соответствуют следующие продукты: 17 и 16 –  $\text{NH}_3$  и его радикал  $\text{NH}_2$ , 18 –  $\text{H}_2\text{O}$ , 44 –  $\text{CO}_2$ , 30 –  $\text{NO}$ )

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы. Изученные ДКС сохраняют свою кристаллическую структуру во всех видах атмосферы при температуре в основном до  $100\text{--}150^\circ\text{C}$ . Дальнейшее разложение зависит от природы внешней среды и состава комплекса. В атмосфере воздуха для всех ДКС в результате термолиза получаются оксиды металлов ц. а., в аргоне – смесь металлов, их оксидов и аморфного углерода, в водороде – металлы, кроме хрома, иногда присутствует примесь оксидов. Координированные лиганды претерпевают глубокое превращение: мочевины превращаются в  $\text{NH}_3$  и  $\text{HNCO}$ , цианогруппы в  $\text{HCN}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{N}_2$ , оксалат-ион

удаляется в виде CO и CO<sub>2</sub>. Среди исследованных ДКС наиболее перспективны для получения биметаллических порошков соединения с Co или Ni с диаминами и ферроцианидами, так как при их восстановлении образуются различные твердые растворы, практически не содержащие углерода.

*Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю главному научному сотруднику, доктору химических наук С. И. Печенюк.*

### **Литература**

1. The effect of anions on the thermal decomposition of the hexamminecobalt (III) cation / Zheng Liming, Dai Lide and Xin Xinquan // Thermochim. Acta. 1992. V. 196. P. 437-446.
2. Домонов Д. П. Исследование термического разложения двойных комплексных соединений металлов первого переходного ряда: дис. ... канд. хим. наук / ИНХ СО РАН. Новосибирск, 2009.

### **В. С. Долматов**

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

*E-mail: lab36@chemy.kolasc.net.ru*

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ СИНТЕЗЕ КАРБИДА ТАНТАЛА, ДВОЙНЫХ КАРБИДОВ МОЛИБДЕНА С НИКЕЛЕМ И КОБАЛЬТОМ И КАРБИДА КРЕМНИЯ**

Карбиды тугоплавких металлов и кремния, благодаря их уникальным свойствам, находят широкое применение в различных отраслях техники. Химические и физические методы осаждения покрытий карбидов тугоплавких металлов и кремния из газовой фазы сложны в аппаратном плане и дороги. Перспективными методами получения порошков и покрытий карбидов тугоплавких металлов и кремния являются электрохимический синтез и реакции бестокового переноса в солевых расплавах.

Для разработки электрохимических методов синтеза карбидов тугоплавких металлов и кремния необходима информация обо всех протекающих при синтезе электродных процессах и химических реакциях в солевых расплавах. Однако имеющиеся в литературе сведения не являются исчерпывающими.

В настоящей работе предпринята попытка получить недостающие данные об электрохимических процессах при синтезе карбидов тантала и кремния, а также двойных карбидов молибдена с никелем и кобальтом в расплавленных солевых средах.

### **Эксперимент**

Электрохимические исследования проводили с использованием методов линейной (ЛВА) и циклической вольтамперометрии (ЦВА). Скорость развертки потенциала варьировали от  $5 \cdot 10^{-3}$  до 2.0 В/с. Эксперименты проводили в диапазоне температур 973-1123 К. Вольтамперные кривые регистрировали на различных электродах из серебра, стеклоуглерода марки СУ-2000, платины, молибдена, вольфрама диаметром 1-2 мм относительно квази-электрода сравнения из стеклоуглерода или платины диаметром 0.5-2 мм. Тигель из стеклоуглерода выполнял роль вспомогательного электрода. Следует заметить, что использование квазиэлектрода сравнения является необходимым условием получения воспроизводимых результатов при исследовании хлоридно-фторидных расплавов вследствие взаимодействия оксидных материалов с компонентами расплава. Поэтому лишь в конце каждой серии экспериментов в расплав на короткое время погружался электрод сравнения Ag/NaCl-KCl-AgCl (2 мас. %)/фарфор и проводилась съемка вольтамперограммы.

### **Результаты**

Установлены закономерности синтеза карбидов тугоплавких металлов и кремния [1]. Определена возможность их получения лишь в «кинетическом режиме», т. е. при плотности тока выше предельной диффузионной электроположительного компонента (Ta, Si). При использовании Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, несмотря на более отрицательный потенциал разряда карбонат-ионов в индивидуальных расплавах, по сравнению с катионами щелочных металлов, на вольтамперограммах солевых систем NaCl-KCl-K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub>-Me<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaCl-KCl-NaF-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-Me<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Me = Na, K) фиксируются волны образования TaC и SiC вследствие явления деполяризации.



Изучено электрохимическое поведение фторидных комплексов тантала в расплаве эквимольной смеси хлоридов натрия и калия NaCl-KCl при их титровании анионами кислорода и карбонат-ионами. Определено, что при мольном отношении  $\hat{I}^{2-}/\text{TaF}_7^{2-} = 1:1$  в расплаве присутствуют лишь монооксифторидные комплексы тантала  $\text{TaOF}_6^{3-}$ , электровосстановление которых при скорости поляризации  $v < 1.0$  В/с протекает квазиобратимо и осложнено предшествующей химической реакцией, а при  $v \geq 1.0$  В/с контролируется скоростью переноса заряда. Методом линейной вольтамперометрии определены температурная зависимость коэффициентов диффузии комплексов  $\text{TaOF}_6^{3-}$ :

$$\text{Lg } D = -2.29 - 2751/T \pm 0.04$$

и энергия активации процесса диффузии 52.7 кДж/моль. Коэффициенты диффузии фторидных  $\text{TaF}_7^{2-}$   $\text{TaF}_7^{2-}$  и оксифторидных  $\text{TaOF}_6^{3-}$  комплексов тантала, а также энергии активации процессов диффузии этих комплексов имеют близкие значения.

Установлены условия сосуществования в солевом расплаве фторидных комплексов тантала и карбонат-ионов, при которых возможен электрохимический синтез карбида тантала (время после введения карбоната калия в расплав – 40-50 мин, соотношение  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{TaF}_7 \leq 1.0$ ).

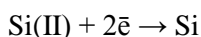
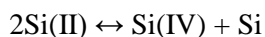
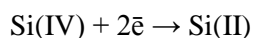
С использованием процесса бестокового переноса электроотрицательного металла тантала на более электроположительные подложки из стали (Ст3, Ст45, У9, У10) и углеродные волокна (Карбопон В-22) в солевых расплавах, содержащих фторидные соединения тантала, синтезированы покрытия карбида тантала состава TaC [2]. Покрытие обладает высокой микротвердостью (31-34 ГПа), увеличивает коррозионную стойкость и износостойкость композиций на порядок и имеет хорошие триботехнические характеристики (коэффициенты трения и скольжения).

Проведенные в промышленности испытания показали, что нанесение покрытий TaC на подшипники насосов для перекачки агрессивных жидкостей позволяет увеличить их срок службы, по крайней мере, в 2 раза. Покрытия карбида тантала TaC на режущей кромке ножей шредерных дробилок, предназначенных для утилизации автомобильных покрышек, в том числе и покрышек грузового транспорта, позволяют увеличить срок службы этих ножей примерно в 2.5 раза.

Разработан двухстадийный процесс синтеза двойных карбидов молибдена с никелем и кобальтом, включающий получение интерметаллических соединений систем Mo-Ni, Mo-Co с их последующим карбидизированием в солевом расплаве [3, 4].

Установлена каталитическая активность полукарбида молибдена [5, 6], промотированного никелем, в обратной реакции паровой конверсии монооксида углерода. Найдены наиболее активные системы. Определены кинетические параметры обратной реакции паровой конверсии монооксида углерода: энергия активации  $E_a = 42$  кДж/моль, константа скорости реакции  $k = 4.51 \cdot 10^{-11} \text{ с}^{-1}$  (при 523 К), предэкспоненциальный множитель  $- 7.62 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$ .

Установлено, что электровосстановление комплексов  $\text{SiF}_6^{2-}$  в расплаве NaCl-KCl-NaF (10 мас. %) происходит по двухстадийному механизму [7]:



Первая стадия является обратимой в широком интервале скорости поляризации, но при  $v < 0.5$  В·с<sup>-1</sup> осложнена реакцией диспропорционирования. Вторая стадия разряда комплексов Si(II) до Si квазиобратима до скорости поляризации  $v < 2.0$  В·с<sup>-1</sup>, а при  $v \geq 2.0$  В·с<sup>-1</sup> становится необратимой. Определены коэффициенты диффузии комплексов кремния Si(IV) и Si(II) при температуре 1023 К, которые равны  $(1.64 \pm 0.25) \cdot 10^{-5}$  и  $(2.21 \pm 0.44) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  соответственно. Установлены режимы электролиза, приводящие к образованию нанопигментов кремния [8].

Определены условия совместного сосуществования фторидных комплексов кремния и карбонат-ионов в расплаве NaCl-KCl-NaF(10 мас. %)- $\text{K}_2\text{SiF}_6$ - $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [1], при которых возможен электрохимический синтез карбида кремния (время после введения карбоната калия в расплав – 20-25 мин, соотношение  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{SiF}_6 \leq 3.0$ ).

Методом бестокового переноса получены покрытия карбида кремния состава SiC на стали Р6М5, которые могут быть использованы в качестве микроволновых нагревателей в химических реакторах.

*Автор выражает глубокую благодарность за научное руководство С. А. Кузнецову, за проведение аналитических исследований и обсуждение их результатов А. Т. Беляевскому, С. В. Дрогобужской, О. А. Залкиндю, Г. И. Кадыровой, В. Я. Кузнецову, А. И. Новикову, М. П. Рыськиной, В. В. Семушину.*

## **Литература**

1. Долматов В. С., Кузнецов С. А. Катодные процессы и химические реакции при электрохимическом синтезе карбидов тантала и кремния в солевых расплавах // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение: спецвыпуск. 2015. № 5 (31). С. 224-227.
2. Долматов В. С., Кузнецов С. А. Синтез покрытий карбида тантала на сталях и углеродных волокнах // Перспективные материалы. 2011. Вып. 13, т. 1. С. 486-490.
3. Двухстадийный электрохимический синтез двойных карбидов молибдена / В. С. Долматов [и др.] // Расплавы. 2011. № 2. С. 30-39.
4. Two-step electrochemical synthesis of binary molybdenum carbides / V. S. Dolmatov [et al.] // Russian Metallurgy (Metally). 2011. № 8. P. 767-773.
5. Molten Salts Chemistry & Technology: Electrochemical Synthesis of Double Molybdenum Carbides / V. S. Dolmatov [et al.]. Wiley book, 2014. P. 329-338.
6. Synthesis of high active catalytic systems based on double molybdenum carbides / V. S. Dolmatov [et al.] // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение: спецвыпуск. 2015. № 5 (31). С. 220-224.
7. Кузнецова С. В., Долматов В. С., Кузнецов С. А. Вольтамперометрическое исследование электровосстановления комплексов кремния в хлоридно-фторидном расплаве // Электрохимия. 2009. Т. 45, № 7. С. 797-803.
8. Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Synthesis of Carbides Refractory Metal Nanocoatings on Carbon Fibers and Nanoneedles of Silicon in Molten Salts // ECS Transactions. 2012. V. 50, Is. 11. P. 711-719.

**К. А. Ефимова<sup>1</sup>, А. В. Новожилова<sup>1</sup>, Р. Н. Осауленко<sup>1</sup>, В. М. Орлов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск

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

## **РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИХ НАНОПОРОШКОВ ТАНТАЛА И НИОБИЯ**

При получении танталовых и ниобиевых порошков магниетермическим восстановлением оксидных соединений этих металлов, наибольших значений удельной площади поверхности удается достичь при использовании в качестве прекурсоров танталата магния  $Mg_4Ta_2O_9$  для получения танталовых [1] и ниобата магния  $Mg_4Nb_2O_9$  – для синтеза ниобиевых порошков [2]. При этом удельная площадь поверхности у танталовых порошков может превышать  $40 \text{ м}^2/\text{г}$ , у ниобиевых –  $100 \text{ м}^2/\text{г}$ . Для удаления побочных продуктов восстановления порошки обрабатываются кислотами, что вызывает растворение части металла и выделение водорода. Поскольку высокая удельная площадь поверхности исследуемых нанопорошков тантала и ниобия обусловлена их пористой структурой, то выделенный водород может присутствовать в порах или внедряться в металлы, изменяя их структуру.

Данная работа является начальным этапом решения задачи определения месторасположения водорода в порошках тантала и ниобия и зависимости изменений их структуры и фазового состава от вида кислоты, применяемой для отмывки порошка от побочных продуктов восстановления.

Было проведено рентгенографическое исследование танталовых и ниобиевых порошков, полученных методом магниетермического восстановления танталата магния  $Mg_4Ta_2O_9$  и ниобата

магния  $Mg_4Nb_2O_9$ . Отмывку реакционной массы от оксида магния для порошков обоих металлов одним случае осуществляли 15 %-м раствором  $HNO_3$ , а в другом – 10 %  $HCl$ . В табл.1 представлены обозначения образцов, используемые в данной работе, и удельная площадь их поверхности.

Таблица 1

Характеристика образцов (порошки тантала и ниобия), используемых в работе

Порошок	Условия получения	Удельная площадь $S$ , $m^2/g$	Содержание водорода $C_H$ , мас. %
1	Магнетермическое восстановление $Mg_4Ta_2O_9$ . Отмыт в $HNO_3$	54	0.4
2	Магнетермическое восстановление $Mg_4Ta_2O_9$ . Отмыт в $HCl$		
3	Магнетермическое восстановление $Mg_4Nb_2O_9$ . Отмыт в $HNO_3$	123	1.0

Для получения данных по рассеянию рентгеновских лучей порошками использовался метод рентгеновской порошковой дифрактометрии. Кривые рассеяния получали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 с использованием  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) монохроматического излучения. Для монохроматизации использовался монокристалл пиролитического графита. Рентгенографирование для уточнения структурных характеристик порошков проводилось в интервале углов  $2\theta$  от 5 до  $140^\circ$ . При этом в областях фона сканирование проводилось с шагом  $0.1^\circ$ , а в областях дифракционных максимумов –  $0.02^\circ$ . Время экспозиции в области пиков составляло не менее 15 с на точку. Уточнение фазового состава и структуры порошков тантала и ниобия проводили с использованием метода Ритвельда [3]. Исходная для уточнения структуры фаз, входящих в исследуемые образцы, выбиралась путем подбора наилучшего совпадения экспериментальных рентгенограмм и теоретических кривых рассеяния, полученных по структурным данным базы неорганических кристаллов ICSD. Степень несовпадения теоретической и экспериментальной дифрактограмм контролировалась по значениям  $R$ -факторов:  $R_{wp}$  – средневзвешенного,  $R_p$  – профильного,  $R_e$  – ожидаемого (в работе приводятся только значения  $R_{wp}$ ).

На рис.1 представлены рентгенограммы для порошков тантала 1 и 2. Видно, что они существенно отличаются друг от друга. Основные максимумы кривой 2 расположены значительно левее, чем на кривой 1. Имеются различия и в характере самих рефлексов. На рентгенограмме образца 1, отмытого в азотной кислоте, наблюдается значительная асимметрия рефлексов влево. В отличие от кривой 1 на рентгенограмме 2, наряду с упомянутым сдвигом рефлексов к меньшим углам, наблюдается существенное изменение формы большинства пиков. Так, слева от максимума при  $2\theta \sim 53^\circ$  появляется хорошо выраженный пик, отсутствующий на рентгенограмме 1. Та же особенность проявляется для максимума вблизи угла  $90^\circ$ . Третий, четвертый и седьмой рефлексы на кривой 2 становятся асимметричными вправо в противоположность соответствующим максимумам на кривой 1. Указанные отличия, вероятно, связаны с изменениями в фазовом составе образцов в зависимости от способа их кислотной обработки. Сходство рентгенограмм проявляется преимущественно в области углов до  $40^\circ$  и вблизи  $65^\circ$  в наличии на обеих кривых диффузного рассеяния, относящегося к аморфному окислу тантала, всегда образующемуся на поверхности частиц порошка.

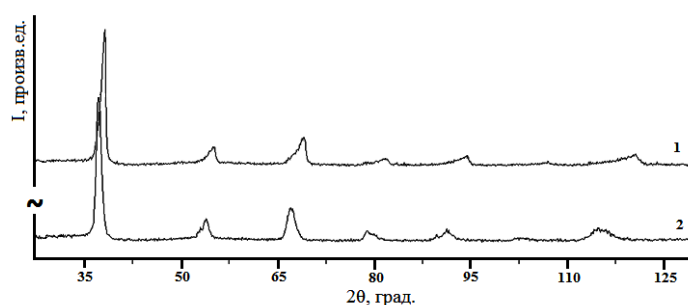


Рис.1. Рентгенограммы образцов Та:

1, 2 – порошки, отмытые в азотной и соляной кислотах соответственно

В работе методом полнопрофильного анализа поликристаллов (метод Ритвельда) были уточнены параметры структуры порошков тантала 1 и 2. Для порошка 1 асимметрия максимумов была интерпретирована как присутствие в нем, наряду с танталом, его твердого раствора с водородом. В этом случае возникает наблюдаемая на экспериментальной кривой асимметрия линий, которая связана с равноосным увеличением периода решетки металла за счет внедрения в нее атомов водорода. Анализ картины рассеяния порошком 2 показал, что его структура наиболее близка к гидриду TaH ромбической сингонии, пространственной группы F222 (рис.2). На рис.3 графически показан результат уточнения структуры порошка 2, коэффициент несоответствия  $R_{wp}$  составил 7.6 %. В табл. 2 приведены результаты уточнения структуры фаз, входящих в состав порошков 1 и 2.

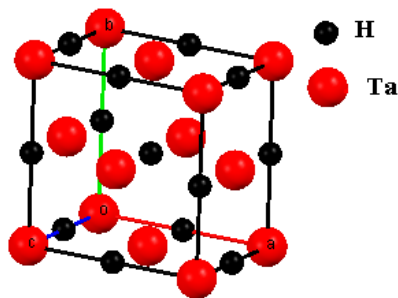


Рис.2. Элементарная ячейка гидрида тантала TaH

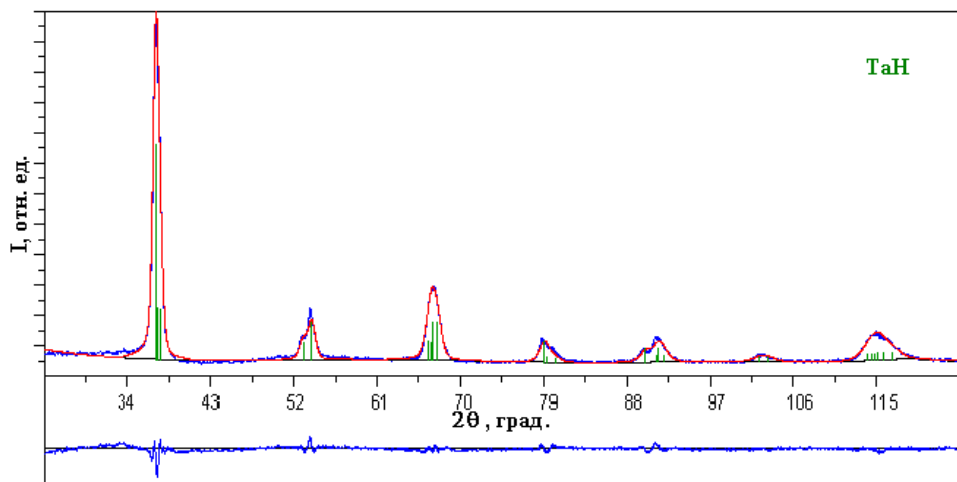


Рис.3. Результаты уточнения структуры порошка 2 методом Ритвельда: экспериментальная рентгенограмма – синяя, модельная кривая – красная, внизу представлена разностная кривая

Таблица 2

Результаты уточнения фазового состава, периодов решетки и концентрации водорода в тантале

Параметр	Порошок 1	Порошок 2
Фаза	Ta*	TaH
Периоды решетки, Å		
<i>a</i>	3.319(5)	4.7792(1)
<i>b</i>		4.8291(7)
<i>c</i>		3.4517(6)
Концентрация водорода, ат. %**	7.0	-
$R_{wp}$ , %	11.3	7.6

\* Период элементарной ячейки чистого тантала 3.302 Å.

\*\* Концентрация водорода рассчитана по эмпирической формуле  $a = 3.3020 + 0.0025C$ , где  $C$  – концентрация водорода.

Из данных таблицы видно, что после отмывки порошка в азотной кислоте решетка тантала имеет несколько увеличенный период, что соответствует концентрации водорода в тантале на уровне 7 ат. %. При отмывке в соляной кислоте порошок 2 характеризуется фазой TaH. Факт образования гидроксида приводит к выводу о том, что на структуру исследуемых порошков значительное влияние оказывает вид используемой кислоты, которой производится отмывка порошка. Образцы, отмытые соляной кислотой, полностью переходят в фазу гидроксида.

При выщелачивании азотной кислотой может происходить частичная пассивация поверхности порошка вследствие образования на ней оксида тантала, при этом поглощение водорода, образующегося при растворении металла, оказывается затруднено. Несмотря на высокое содержание водорода в металле, образуется пересыщенный твердый раствор водорода в тантале без выделения фазы гидроксида. В случае отмывки порошка в HCl поглощение значительного количества водорода свободной поверхностью частиц тантала приводит к фазовому переходу в гидрид TaH. На рис.4 приведены рентгенограммы порошка ниобия 3.

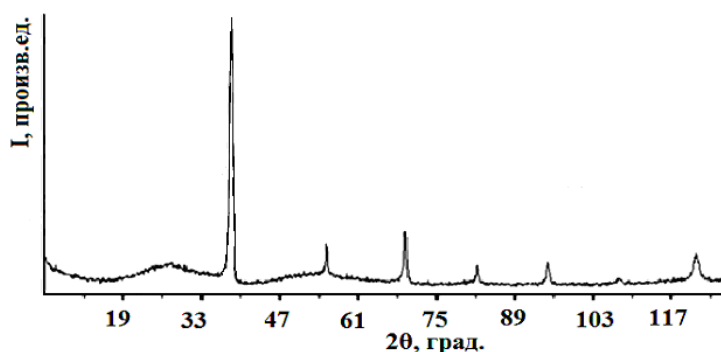


Рис.4. Рентгенограмма порошка Nb

Видно, что наряду с дифракционными максимумами кристаллической фазы, так же как и в порошках тантала, присутствует диффузное рассеяние, данный случай можно уверенно отнести к наличию на поверхности частиц аморфного оксида ниобия. На рентгенограмме присутствует существенное размытие линий, возникающее вследствие малых размеров кристаллитов. Кроме того, имеется небольшая асимметрия рефлексов влево, что имело место и для образца тантала 1, отмытого в азотной кислоте, и интерпретировалось как наличие в порошке твердого раствора водорода в металле. Таким образом, можно предположить, что порошок ниобия при отмывке в азотной кислоте также образует с водородом пересыщенный твердый раствор. Методом Ритвельда были уточнены параметры структуры порошка ниобия (рис.5). В качестве стартовой конфигурации для уточнения был выбран ниобий [4] с пространственной группой симметрии Im-3m, периодом элементарной ячейки, равным 3.300(4) Å, и объемом элементарной ячейки 35.95 Å<sup>3</sup>.

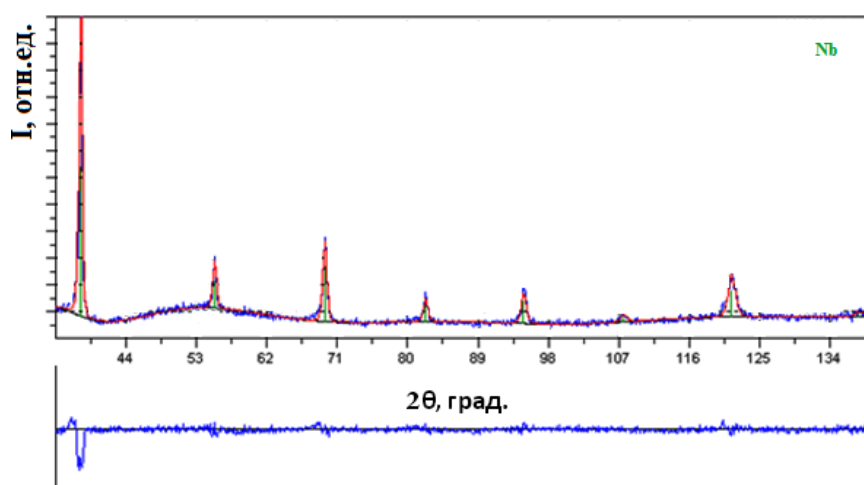


Рис.5. Результаты уточнения структуры порошка 3 методом Ритвельда: экспериментальная рентгенограмма – синяя, модельная кривая – красная, внизу представлена разностная кривая

В табл.3 приведены результаты расчетов методом Ритвельда. Указаны периоды элементарной ячейки, полуширина максимума  $w$  (110) и фактор недоверности.

Таблица 3

Период решетки Nb в сравнении с данными базы ICSD

Порошок	3	Nb № ICSD 645057 [3]
$a$ , Å	3.302(9)	3.300(4)
$w$ , град.	0.47	–
$R_{wp}$ , %	11.1	–

Из данных табл.3 видно, что исследуемые порошки ниобия имеют несколько больший период, чем приведенный в литературе [3]. Можно предположить, что это увеличение связано с внедрением в решетку ниобия свободных атомов водорода, образующегося при растворении некоторой части металла в процессе отмытки в кислотах. Однако следует заметить, что этот рост значительно менее выражен, чем для порошков тантала. Асимметрия максимумов на рентгенограммах ниобия не так существенна, как у порошков тантала. Обладая примерно в два раза большей удельной поверхностью по сравнению с порошками тантала, порошки ниобия, отмытые в растворе азотной кислоты, даже при поглощении значительного количества водорода образуют твердый раствор без существенного увеличения параметров решетки. Вопрос состояния водорода в мезопористых порошках тантала и ниобия представляет большой интерес и требует дальнейшего изучения. Из данных о полуширине максимумов установлено, что размеры блоков мозаики порошков ниобия составляют около 6 нм.

#### Литература

1. Орлов В. М., Крыжанов М. В., Калинин В. Т. Магнетермическое восстановление оксидных соединений тантала // Доклады РАН. 2014. Т. 457, № 5. С.555-558.
2. Орлов В. М., Крыжанов М. В., Калинин В. Т. Восстановление оксидных соединений ниобия парами магния // Доклады РАН. 2015. Т. 465, № 2. С. 182-185.
3. Программа «Метод Ритвельда» № 2006610292 от 27 марта 2006 г. // Программный комплекс PDWin-4.0. НПО «Буревестник». СПб., 2004. 16 с.
4. Srtaumanis M., Zyszczyński S. Lattice parameters, thermal expansion coefficients and densities of Nb, and of solid solutions Nb-O and Nb-N-O and their defect structure // J. Phase Equilibria and Diffusion. 2014. Vol. 35, No. 4. P. 434-444.

**В. В. Жаркова, Л. А. Бобкова, Т. В. Ларина**

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск*

*E-mail: petrovavalentina2012@mail.ru*

#### **ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНИТОВ НА ИЗБИРАТЕЛЬНОСТЬ СОРБЦИИ ИОНОВ НИКЕЛЯ(II)**

Сульфидные медно-никелевые и железоникелевые руды, а также никелевые производства являются источниками загрязнения природных вод ионами  $Ni^{2+}$ . Концентрация никеля в речных незагрязненных и слабозагрязненных водах колеблется обычно от 0.8 до 10 мкг/дм<sup>3</sup>, в загрязненных - составляет несколько десятков микрограммов в 1 дм<sup>3</sup>. Предельно допустимая концентрация ионов  $Ni^{2+}$  в питьевой воде – 0.1 мг/л. Избыточное поступление ионов  $Ni^{2+}$  в организм человека может вызывать кожные заболевания [1]. Проблема очистки природных вод от ионов-загрязнителей решается с привлечением ионообменных методов. Эффективными наполнителями очистительных фильтров являются синтетические карбоксильные катиониты различных марок [2, 3]. Улучшение рабочих характеристик фильтров обусловлено поиском сорбентов с высокой избирательностью поглощения целевых ионов в присутствии различного по составу и концентрации солевого фона.

Цель данной работы – исследовать взаимосвязь структуры карбоксильных катионитов с избирательностью сорбции ионов  $Ni^{2+}$  из растворов в присутствии главных катионов природных вод ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ).

В эксперименте использовали карбоксильные катиониты Токем-250 и КБ-2Э-10, синтезированные Кемеровским ООО ПО «Токем» на основе полиакриловой кислоты и различных сшивающих агентов, отличающихся структурой полимерной матрицы. Катионит КБ-2Э-10 имеет макросетчатую структуру за счет сшивающего агента дивинилового эфира диэтиленгликоля, Токем-250 обладает макропористой структурой за счет сшивающего агента дивинилбензола. Матрица катионитов характеризуется близкой степенью сшитости, так как количество сшивающих агентов, вводимое в смесь сополимеров при синтезе, сопоставимо (~ 10–12 %).

Сорбцию ионов  $\text{Ni}^{2+}$  проводили в статических условиях на Na-форме катионитов КБ-2Э-10 и Токем-250 из растворов нитратов с pH ~ 4,5 в течение 48 часов. Концентрация ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в растворе составляла  $1\text{--}2 \cdot 10^{-2}$  моль/л, ионов фона –  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  – 0.05 моль/л,  $\text{Na}^+$  - 0.1 моль/л. Соотношение между массой сорбента и объемом раствора составляло 1:250. Содержание ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в растворах после сорбции определяли комплексонометрически с индикаторами пирокатехиновым фиолетовым.

Для идентификации координационных состояний ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , стабилизированных в образцах катионитов КБ-2Э-10 и Токем-250 при сорбции из растворов различного состава, использовали метод электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО). Спектры ЭСДО регистрировали на спектрофотометре UV-2501 PC фирмы Shimadzu относительно стандарта  $\text{BaSO}_4$  в диапазоне длин волн 190–900 нм ( $11000\text{--}53000 \text{ см}^{-1}$ ). Образцы в виде сферических гранул загружали в кварцевую кювету с длиной оптического пути 2 мм. Полученные коэффициенты отражения ( $R$ ) преобразовывали в коэффициенты поглощения, используя функцию Кубелки – Мунка,  $F(R) = (1 - R)^2/2R$ . Отнесение полос поглощения, обусловленных проявлением  $d\text{-}d$ -переходов ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , и полос переноса заряда (ППЗ) лиганд-металл-ионов  $\text{Ni}^{2+}$  проводили на основании литературных данных [4].

Согласно результатам эксперимента (табл.1), карбоксильные катиониты КБ-2Э-10 и Токем-250 имеют высокие значения полной обменной емкости (ПОЕ). Сорбционная емкость (СЕ) по ионам  $\text{Ni}^{2+}$  катионита Токем-250 макропористой структуры составляет ~ 67 % от ПОЕ, а макросетчатого катионита КБ-2Э-10 – ~ 75 %. Очевидно, что часть функциональных групп сорбентов не участвует в процессе обмена, но  $\text{COO}^-$ -группы макросетчатого катионита более доступны для сорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$ .

Таблица 1

Значения полной обменной и сорбционной емкости катионитов КБ-2Э-10 и Токем-250

Ионит	ПОЕ	СЕ ( $\text{Ni}^{2+}$ )	Ионит	ПОЕ	СЕ ( $\text{Ni}^{2+}$ )
	ммоль-экв/г			ммоль-экв/г	
КБ-2Э-10	$10.17 \pm 0.23$	$7.62 \pm 0.22$	Токем-250	$9.40 \pm 0.14$	$6.02 \pm 0.30$

Данные о влиянии компонентов фона на выделение и концентрирование ионов  $\text{Ni}^{2+}$  карбоксильными катионитами различной структуры представлены на рис.1.

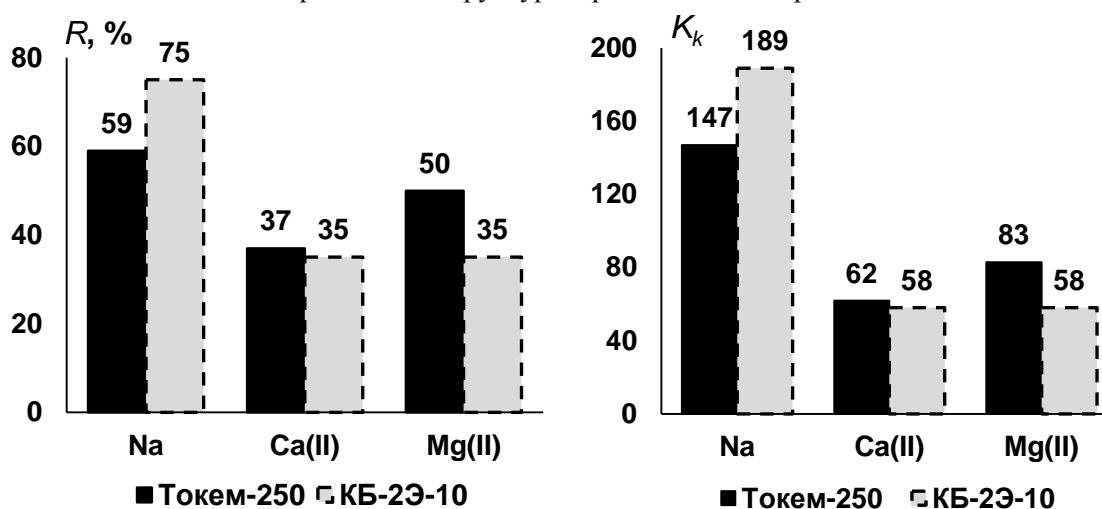


Рис.1. Степень извлечения ( $R$ ) и коэффициенты концентрирования ( $K_k$ ) ионов  $\text{Ni}^{2+}$  катионитами КБ-2Э-10 и Токем-250 из растворов солей  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$

Наибольшая избирательность сорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  наблюдается из растворов солей  $\text{Na}^+$ . При этом на катионите макросетчатой структуры КБ-2Э-10 степень извлечения и коэффициент концентрирования выше примерно на 30 % по сравнению с макропористым катионитом Токем-250. Вероятно, пористая макросетчатая структура обеспечивает большую доступность функциональных групп для сорбции ионов.

При добавлении в раствор ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  наблюдается снижение степени извлечения и коэффициентов концентрирования ионов  $\text{Ni}^{2+}$  приблизительно в 1.5–3 раза, причем влияние ионов  $\text{Ca}^{2+}$  сильнее, чем  $\text{Mg}^{2+}$ . Избирательность сорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  выше на макропористом катионите Токем-250 по сравнению с макросетчатым КБ-2Э-10. Известно, что устойчивость гидратной оболочки ионов  $\text{Mg}^{2+}$  выше, чем  $\text{Ca}^{2+}$ , что в целом уменьшает их конкурирующее действие при поглощении ионов  $\text{Ni}^{2+}$ . Вероятно, меньший размер пор и более жесткая структура дивинилбензолной матрицы макропористого катионита Токем-250 является дополнительным фактором, препятствующим проникновению в зерна ионита крупных по размеру гидратированных ионов  $\text{Mg}^{2+}$ , что также приводит к повышению избирательности сорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  по сравнению с КБ-2Э-10.

Спектры ЭСДО никельсодержащих образцов катионитов, находящихся во влажном и высушенном при температуре 25 °С состоянии, приведены на рис.2. В спектрах ЭСДО влажных образцов наблюдаются три полосы поглощения: 13700, 14900 и 25000  $\text{cm}^{-1}$ , которые соответствуют  $d-d$ -переходам ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в октаэдрической координации по кислороду (рис.2). В УФ-области спектров ЭСДО присутствует широкая полоса поглощения 33700  $\text{cm}^{-1}$ , которая относится к ППЗ лиганд-металл-ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в октаэдрической координации. Смещение полос поглощения в видимой области спектров ЭСДО образцов после высушивания, вероятно, связано с небольшим тетрагональным искажением октаэдра вокруг ионов  $\text{Ni}^{2+}$  за счет частичного замещения молекул воды в октаэдрической координации на  $\text{COO}^-$ -группы катионитов.

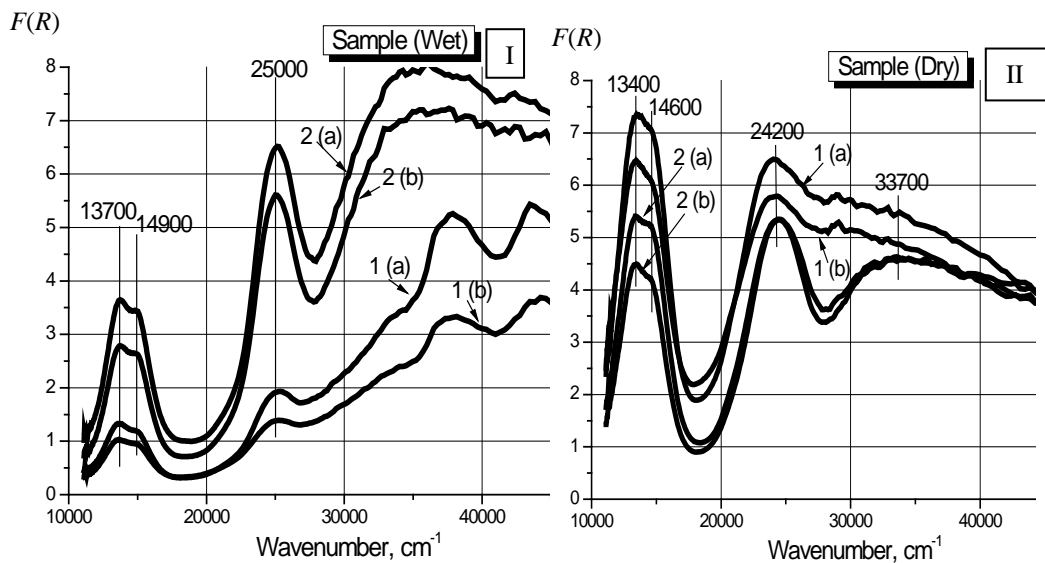


Рис.2. Спектры ЭСДО ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , стабилизированных в фазе катионитов Токем-250 (1) и КБ-2Э-10 (2) в присутствии фоновых ионов  $\text{Mg}^{2+}$  (a) и  $\text{Ca}^{2+}$  (b):  
I - влажные образцы, II - образцы, высушенные при температуре 25 °С

Характер изменения интенсивности полос поглощения ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , проявляющихся в видимой области спектров, согласуется с сорбционными показателями  $R$  и  $K_k$  в присутствии различных фоновых катионов. При сорбции из растворов солей  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  наибольшая интенсивность полос поглощения отмечается на катионите Токем-250.

## Выводы

1. Степень извлечения и коэффициент концентрирования ионов  $\text{Ni}^{2+}$  катионитами КБ-2Э-10 и Токем-250 уменьшается при сорбции из растворов, содержащих фоновые ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Сорбционные показатели снижаются сильнее в присутствии  $\text{Ca}^{2+}$ . Избирательность сорбции ионов  $\text{Ni}^{2+}$  выше на макропористом катионите Токем-250 по сравнению с макросетчатым КБ-2Э-10.



2. По данным спектров ЭСДО, во влажных образцах катионитов ионы  $Ni^{2+}$  стабилизируются в октаэдрической координации по кислороду. После высушивания катионитов, вероятно, происходит небольшое тетрагональное искажение октаэдра в результате частичного замещения молекул воды вокруг ионов  $Ni^{2+}$  на  $COO^-$ -группы катионитов.

3. Увеличение избирательности сорбции ионов  $Ni^{2+}$  катионитом Токем-250 макропористой структуры в присутствии ионов  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  можно объяснить повышенной жесткостью дивинилбензольной матрицы и меньшим диаметром пор, в сравнении с макросетчатым ионитом КБ-2Э-10, что способствует снижению конкурирующей сорбции двухзарядных ионов фоновых электролитов.

4. Макропористый катионит Токем-250 можно рекомендовать для наполнения фильтров очистки воды от ионов  $Ni^{2+}$ . Следует отметить, что катионит производится предприятием ООО ПО «Токем» в промышленных масштабах.

## Литература

1. Садовникова Л. К., Орлов Д. С., Лозановская И. Н. Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении. М.: Высш. шк., 2008. 334 с.
2. Чугунов А. С., Нечаев А. Ф. Сравнительное исследование некоторых промышленно выпускаемых катионитов // Известия СПбГТИ (ТУ). 2014. Т. 54, № 28. С. 20-24.
3. Жаркова В. В. Влияние структуры сильноштитых карбоксильных катионитов на сорбцию ионов меди(II) и кобальта(II) из водных растворов / В. В. Жаркова [и др.] // Известия вузов. Физика. 2014. Т. 57, № 7/2. С. 46-51.
4. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. М.: Мир, 1987. Ч. 2. 445 с.

## Т. К. Иванова

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

*E-mail: ivanovatk@chemy.kolasc.net.ru*

## ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ГРАНУЛИРОВАННОГО СЕРПЕНТИНИТО-МАГНЕЗИТА

В условиях активной антропогенной деятельности загрязнение природных вод тяжелыми металлами стало особо острой проблемой. Необходимо разрабатывать и внедрять новые, дешевые и легкодоступные технологии для ее решения. Одним из перспективных направлений является разработка насыпных фильтров на основе термоактивированного гранулированного серпентинового сырья. На эффективность технологических процессов могут оказывать влияние наличие нежелательных примесей в серпентине.

Цель данной работы – исследовать процесс выщелачивания основных компонентов из гранулированных образцов серпентинито-магнезита (СМ). Серпентин имеет следующий химический состав, мас. %:  $30.39SiO_2$ ,  $41.6MgO$ ,  $0.38Al_2O_3$ ,  $4.8Fe_{общ}$ ,  $0.26Ni$ ,  $0.99Cr$ ,  $2.21CaO$ . Обжиг минерала проводили в лабораторной вращающейся печи при скорости вращения 40-50 об/мин, силе тока 7.3 мА, температуре в середине обжиговой камеры 700-800 °С. Гранулировали СМ с помощью смесителя-гранулятора типа ТЛ-020.

Для сравнения свойств образцов гранулированного серпентинита использовано изучение процесса выщелачивания при взаимодействии серпентина с ацетатно-аммонийным буферным раствором (рН ~ 4.6). Условия выщелачивания из гранул ацетатно-аммонийным буферным раствором соответствуют условиям взаимодействия магнезиально-силикатного реагента с загрязненной водой из природно-антропогенных водных источников. Эксперименты по выщелачиванию выполнены для гранулированных образцов СМ различной крупности +1-2 мм, +2-3 мм, +3-4 мм в статических условиях. По мере увеличения размера гранул количество выщелоченных компонентов уменьшается (табл.1). Если для гранул размером +1-2 мм процесс выщелачивания магния через 2 ч стабилизируется (степень выщелачивания составляет 30 %), то для гранул размером +2-3 и +3-4 мм магний продолжает выщелачиваться в течение всего времени контакта материала с ацетатно-аммонийным буфером. Выщелачивание кремния из гранул растет и достигает своего максимального

значения через 30–60 мин, далее происходит снижение концентрации этого компонента в растворе. Такая же закономерность наблюдается и для железа. По-видимому, происходит образование кремний-железистого соединения, которое выпадает в осадок.

Таблица 1

Степень выщелачивания компонентов из гранул серпентинито-магнезита  
в ацетатно-аммонийных буферный раствор, %

Компонент	Продолжительность выщелачивания, мин						
	10	20	30	60	120	180	300
Размер гранул +1 мм							
MgO	10.7	15.3	19.3	25.2	30.8	30.5	30.4
SiO <sub>2</sub>	3.2	4.1	5.4	4.9	2.8	1.9	0.9
CaO	4.2	5.3	6.5	7.6	7.7	7.9	7.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.6	0.7	0.4	0.2	0.1	0.05
Размер гранул +2 мм							
MgO	8.6	11.3	14.1	19.3	21.8	22.4	23.8
SiO <sub>2</sub>	2.9	3.3	3.9	4.5	3.2	2.1	1.4
CaO	3.5	4.2	5.0	6.0	6.7	6.3	6.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	0.5	0.6	0.7	0.3	0.2	0.1
Размер гранул +3 мм							
MgO	6.8	8.5	11.3	14.5	16.8	17.3	18.9
SiO <sub>2</sub>	2.3	2.8	3.3	3.4	2.7	2.0	1.5
CaO	3.1	3.5	4.2	4.8	5.2	5.1	5.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4	0.5	0.6	0.7	0.4	0.3	0.2

Парные коэффициенты корреляции показателей степеней выщелачивания компонентов гранулированного серпентинито-магнезита ацетатно-аммонийным буфером высоки для Mg-Ca, Mg-Cr, Si-Fe, Ca-Fe и составляют значения от 0.83 до 0.99 для всех размеров гранул. Интересно, что с увеличением времени взаимодействия парные коэффициенты корреляции уменьшаются. Если при взаимодействии гранулированного СМ с ацетатно-аммонийным буфером от 10 мин до 5 ч парный коэффициент корреляции для таких компонентов, как Si-Fe, составил 0.93, то при взаимодействии от 1 недели до 8 месяцев этот показатель стал 0.71 (табл.2). Такая же закономерность прослеживается и для остальных компонентов: происходит уменьшение их значений. Наблюдается увеличение связи между такими компонентами, как Mg-Si, Si-Ca, Si-Cr, Ca-Fe и Cr-Fe. В данном случае зависимость между концентрациями этих элементов имеет антибатный характер. По-видимому, это связано с тем, что в центре гранула более плотная: а чем ближе к поверхности, тем плотность ее уменьшается (плотность гранул +1-2 мм – 2.6 кг/дм<sup>3</sup>; +2-3 мм – 2.1 кг/дм<sup>3</sup>; +3-4 мм – 1.9 кг/дм<sup>3</sup>). В первый момент контакта гранул с раствором происходит активное выщелачивание компонентов серпентинита-магнезита с рыхлой поверхности гранулы. С течением времени скорость выщелачивания падает за счет двух факторов: во-первых, в системе наступает равновесие, во-вторых, выщелачивание из более глубоких и плотных слоев гранулы становится более затруднительно.

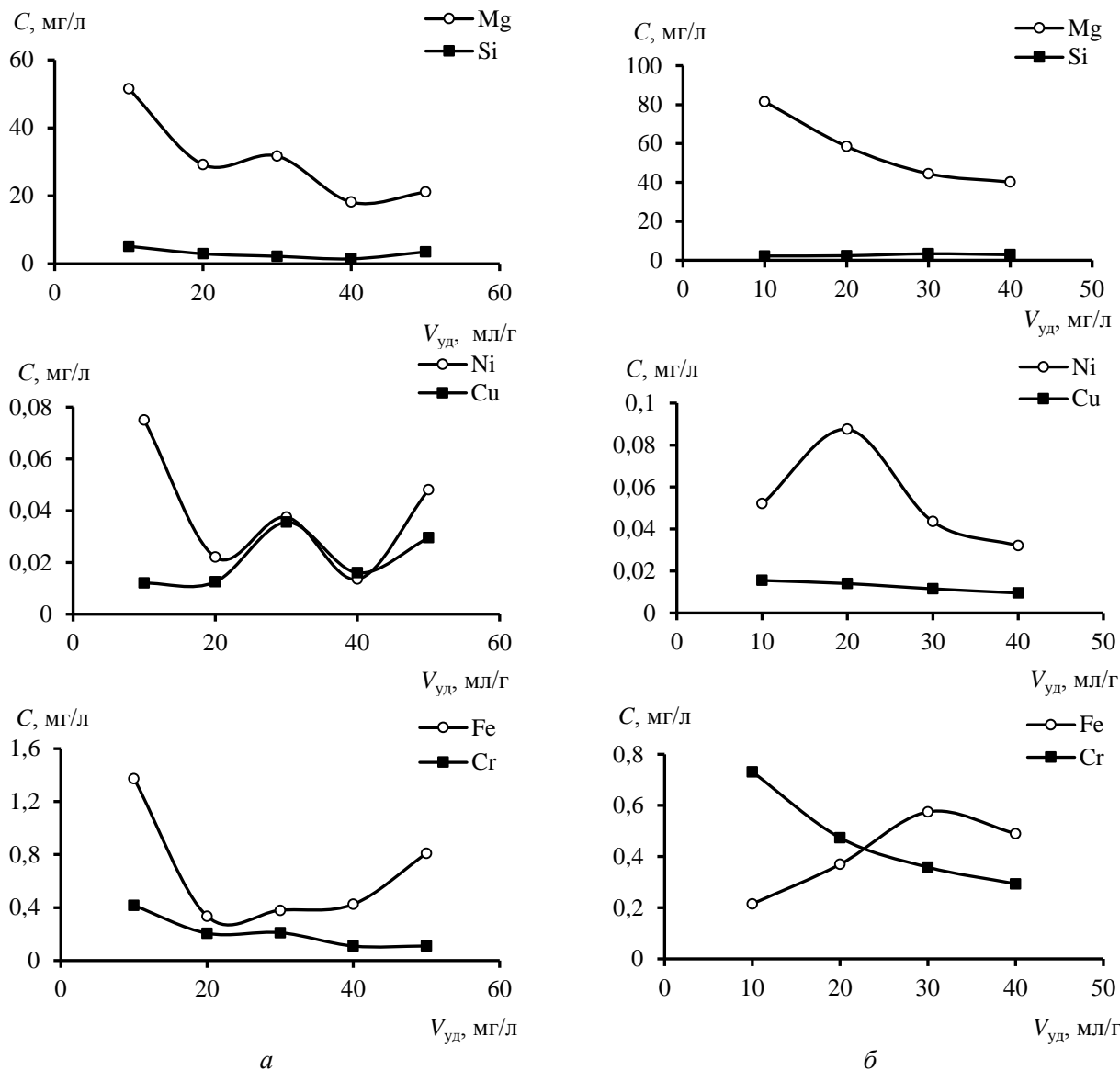
Таблица 2

Парные коэффициенты корреляции показателей степеней выщелачивания компонентов гранулированного серпентинито-магнезита с размером зерна +2–3 ацетатно-аммонийным буфером

Продолжительность взаимодействия									
от 10 до 300 мин					от 1 недели до 8 месяцев				
	Mg	Si	Ca	Cr		Mg	Si	Ca	Cr
Si	-0.39	1	–	–	Si	-0.87	1	–	–
Ca	0.97	-0.19	1	–	Ca	0.88	-0.58	1	–
Cr	0.99	-0.39	0.96	1	Cr	0.94	-0.80	0.85	1
Fe	-0.65	0.93	-0.51	-0.64	Fe	-0.78	0.71	-0.74	-0.84

Второй опыт, результаты которого отражены на рисунке, моделирует поэтапное выщелачивание компонентов гранулированного (+2-3) СМ водой в процессе пропускания ее через

колонку реагента, которая разделена на два слоя. В стакан с 50 г водонасыщенных гранул помещали 500 мл дистиллированной воды. Через сутки взаимодействия методом декантации отделяли раствор от реагента, отбирали 20 мл пробы раствора. Полученный декантат помещали в стакан с новой навеской (48 г) водонасыщенных гранул, время взаимодействия составляло одни сутки. Одновременно в первый стакан помещали новую порцию дистиллированной воды. Таким способом было смоделировано пропускание через первый слой гранул 5 объемов раствора, а через второй 4. При отборе проб контролировали величину pH растворов, которая составляла от 10.2 до 10.4.



Выщелачивание гранулированного СМ водой: *a* – первый слой; *б* – второй слой

В работе рассмотрели выщелачивание таких компонентов метасерпентина, как магний, кремний, никель, медь, железо и хром. По мере увеличения количества жидкости, взаимодействующей с гранулами, наблюдается закономерное снижение концентраций выщелоченных компонентов (рис.). В первом случае можно увидеть, что выщелачивание идет неравномерно, кривая имеет волнообразный характер. Это можно объяснить неравномерностью поверхности гранул. Что касается хрома, то его концентрация в растворе уменьшается с увеличением объема дистиллированной воды, которая подавалась в систему. Во втором случае, полученные результаты суммируют концентрации выщелоченных компонентов из двух навесок гранул. На выходе получены растворы, в которых концентрация таких компонентов, как магний, медь и хром, уменьшается с увеличением объема пропускаемой жидкости. Исходная концентрация меди

в растворе – 0.032 мг/л, в то время как конечная концентрация составила 0.0095 мг/л, метасерпентин осадил медь их раствора, степень очистки составила 70 %. Количество никеля и железа в растворе сначала растёт, а затем происходит снижение концентраций.

Исследованы образцы гранулированного СМ разной крупности. Показано, что величина гранулы оказывает влияние на процесс выщелачивания компонентов СМ в ацетатно-аммонийный буфер. С увеличением размера гранулы количество выщелоченных компонентов уменьшается. С течением времени скорость выщелачивания падает за счет наступления в системе равновесия, а также из-за того, что выщелачивание из более глубоких и плотных слоев гранулы становится более затруднительно.

**Т. Кайралиева, О. В. Чернышова, Д. В. Дробот**  
Московский технологический университет, Москва  
E-mail: tyrsynai9999@mail.ru

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ АЛКОКСИДОВ

Совершенствование методов «мягкой химии» в создании воспроизводимых и контролируемых (состав, размер частиц и т. д.) процессов получения функциональных материалов нового поколения на основе *d*-элементов V–VII групп с необходимостью предполагает решение многопараметрической задачи, включающей выявление влияния условий синтеза алкоксида, природы спирта, электронного строения металла (металлов) на состав и строение комплексов (предшественников) и в конечном счете на состав и свойства целевого материала. Одним из подходов к получению материалов с заданным комплексом свойств является алкоксотехнология. Среди существующих методов синтеза алкоксосоединений перспективным является электрохимический способ, заключающийся в анодном растворении под действием электрического тока в обезвоженном спирте в присутствии электропроводящей добавки<sup>2</sup> [1].

В качестве растворимого анода использовались сплавы W-Re (2 мас. %) и W-Re (25 мас. %). Катодом являлась платиновая пластинка, площадью 3 см<sup>2</sup>. Средой служил абсолютный метиловый спирт марки Merck KGaA, чистотой ≥ 99.9 % с содержанием воды ≤ 0.003 %, а также абсолютный этиловый спирт марки Merck KGaA, чистота ≥ 99.8 %, вода ≤ 0.02 % (содержание воды ≤ 0.003 % достигалось кипячением в присутствии натрия и Li [AlH<sub>4</sub>]). Объем электролита для каждого синтеза – 100 мл, в качестве электропроводящей добавки использовался LiCl (C = 0.025 M), предварительно обезвоженный методом термической сушки в вакууме.

Для реализации процесса электрохимического растворения использовали программируемый источник тока TDK-Lambda GEN 600-1.3.

Электрохимическая ячейка – без разделения катодного и анодного пространств.

Впервые получена серия рений-, вольфрамсодержащих метоксокомплексов общей формулой  $Re_xW_yOm(OCH_3)_z$  анодным растворением сплавов вольфрам-рений.

Изучено влияние условий электрохимического синтеза (исходный состав сплава, электрохимические параметры процесса растворения (плотность тока), состав электролита) на атомное отношение металлов в комплексах. Растворение компонентов W-Re сплавов в метиловом спирте происходит с различной скоростью.

Так, при растворении сплава W-Re (25 %) соотношение скоростей перехода в электролит компонентов существенно различны и изменяются согласно линейным зависимостям:

$$\text{при } i = 0.03 \text{ А/см}^2 \text{ } C_{Re} = -0.004 + 0.129t \text{ и } C_W = -0.084 + 0.55t.$$

$$\text{при } i = 0.06 \text{ А/см}^2 \text{ } C_{Re} = -0.096 + 0.076t \text{ и } C_W = -0.082 + 0.29t.$$

При кристаллизации из электролита раствора сплава W-Re (25 %) в метиловом спирте при плотности тока 0.06 А/см<sup>2</sup> получен метоксокомплекс с общей формулой  $Re_xW_yOm(OCH_3)_z$  и отношением W:Re = 3:1. Снижение плотности тока до 0.03 А/см<sup>2</sup> ведет к кристаллизации продукта с отношением металлов 2:1.

---

<sup>2</sup> Alkoxides of rhenium and d-elements of V–VII groups: synthesis, properties and applications / D. V. Drobot [et al.] // IVth Intern. Workshop on Transition Metal Clusters (Novosibirsk, Russia, September 8–11, 2014). 2014. P. 102.

**Н. А. Калинин<sup>1</sup>, Ю. В. Стулов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты

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

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СИЛИЦИДОВ ТАНТАЛА В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ**

### **Введение**

Силициды тугоплавких металлов находят широкое применение в различных областях современной техники, например, используются для защиты от высокотемпературного окисления редких тугоплавких металлов и их сплавов [1], в различных электронных устройствах [2-4].

Для получения силицидов тантала в основном применяют прямой синтез из элементов и восстановление их оксидов с одновременным силицированием [5-6]. В то же время силициды тугоплавких металлов могут быть получены с помощью высокотемпературного электрохимического синтеза в солевых расплавах.

При электрохимическом синтезе образование соединений реализуется на атомном уровне, что позволяет проводить процесс при низких температурах 1073–1123 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).

Цель данной работы – определить параметры электрохимического синтеза, приводящие к образованию наноструктурированных покрытий и наноразмерных порошков силицидов тантала в солевых расплавах.

### **Методика эксперимента**

Электрохимические исследования проводили в интервале температур 973–1173 К методом циклической вольтамперометрии с помощью потенциогальваностата AUTOLAB PGSTAT 20 с пакетом прикладных программ GPES (версия 4.4). В качестве контейнера для расплава использовался тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000, он же являлся вспомогательным электродом. Тигель помещался в герметическую реторту из нержавеющей стали марки Х18Н10Т. Съемка циклических вольтамперных кривых на серебряном рабочем электроде проводилась относительно квазиэлектрода сравнения из платины. Выбор серебра в качестве материала рабочего электрода обусловлен отсутствием интерметаллических соединений серебра как с кремнием, так и с танталом [7].

Методика приготовления солей заключалась в следующем. Хлориды натрия и калия квалификации «ч. д. а.» подвергали перекристаллизации, прокаливали в муфельной печи, смешивали в необходимом соотношении (эквимолярная смесь) 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. Гексафторосиликат калия ( $K_2SiF_6$ ) квалификации «ос. ч.» подвергался перекристаллизации в растворе плавиковой кислоты. Гептафторотанталат калия ( $K_2TaF_7$ ) был синтезирован в опытном цехе ИХТРЭМС КНЦ РАН.

Фоновый солевой расплав помещали в тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000, загружали в реторту из нержавеющей стали, где повторяли вышеописанные операции вакуумирования и плавления.

Для идентификации катодных продуктов применяли рентгеновский дифрактометр ДРОН-2 с монохроматическим  $CuK_{\alpha}$  – излучением и скоростью съемки 0.25 град/мин<sup>-1</sup>.

### **Результаты и обсуждение**

На циклической вольтамперограмме расплава  $(NaCl-KCl)_{эв}-NaF$  (10 мас. %)- $K_2SiF_6$  (рис.1) в катодном полуцикле фиксируется пик электровосстановления комплексов кремния ( $R_1$ ), в анодном полуцикле – два пика электроокисления комплексов кремния ( $O_1$  и  $O_2$ ). Электрохимическое поведение комплексов кремния подробно рассмотрено в работе [8], авторами которой установлено, что электровосстановление кремния протекает в две стадии:



Стадия (1) является обратимой в широком интервале скорости поляризации ( $v$ ), но при  $v = 0.5 \text{ Вс}^{-1}$  осложнена реакцией диспропорционирования (2). Вторая стадия (3) квазиобратима до  $v < 2.0 \text{ Вс}^{-1}$ , а при  $v \geq 2.0 \text{ Вс}^{-1}$  становится необратимой [8].

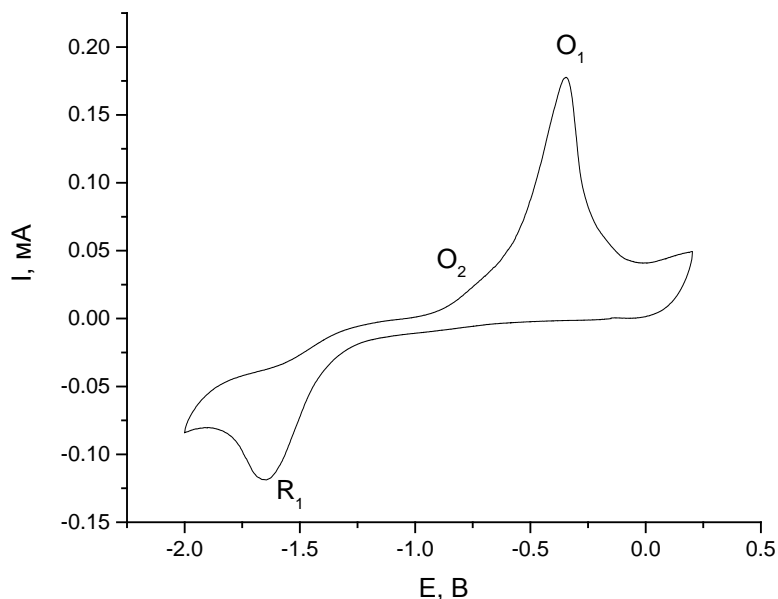


Рис.1. Циклическая вольт-амперная кривая расплава  $(\text{NaCl-KCl})_{\text{экв}}\text{-NaF}$  (10 мас. %)- $\text{K}_2\text{SiF}_6$ :  $v = 1.0 \text{ Вс}^{-1}$ ,  $T = 1073 \text{ К}$ ,  $C(\text{K}_2\text{SiF}_6) = 0.1954 \text{ ммоль} \cdot \text{см}^{-3}$ . Квазиэлектрод сравнения – платина

Циклическая вольтамперограмма расплава  $(\text{NaCl-KCl})_{\text{экв}}\text{-NaF}$ (10 мас. %)- $\text{K}_2\text{SiF}_6$  с добавкой  $\text{K}_2\text{TaF}_7$  приведена на рис. 2. На ней наблюдаются четыре пика электровосстановления ( $R_1, R_2, R_3, R_4$ ), которые, по-видимому, отвечают образованию силицидов тантала различного состава. Потенциостатический электролиз (рис.2) показал, что на потенциалах пиков  $R_4, R_3, R_2, R_1$  происходит электрохимический синтез силицидов  $\text{Ta}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ta}_2\text{Si}$ ,  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$  и  $\text{TaSi}_2$  соответственно.

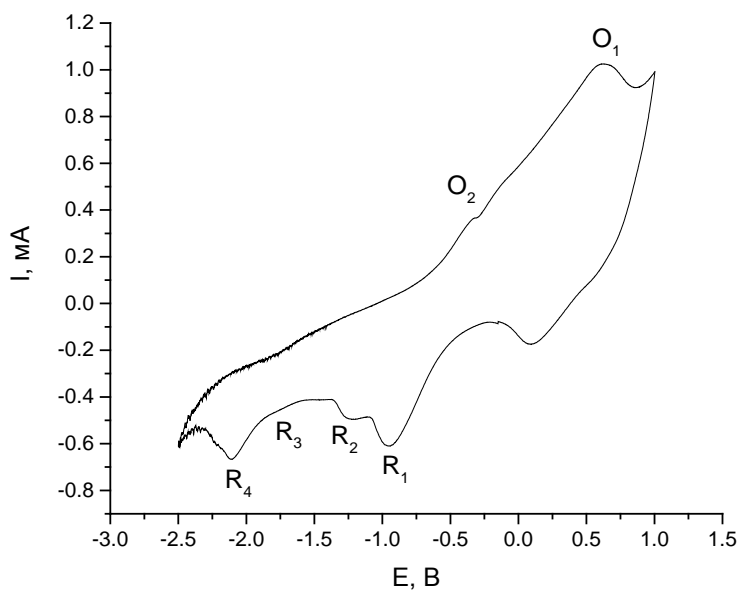


Рис.2. Циклическая вольт-амперная кривая расплава  $(\text{NaCl-KCl})_{\text{экв}}\text{-NaF}$  (10 мас. %)- $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{-K}_2\text{TaF}_7$ :  $v = 1.0 \text{ Вс}^{-1}$ ,  $T = 1073 \text{ К}$ ,  $C(\text{K}_2\text{SiF}_6) = 0.1954 \text{ ммоль} \cdot \text{см}^{-3}$ ,  $\text{Ta}:\text{Si} = 1:1$ . Квазиэлектрод сравнения – платина

Порошки силицидов тантала были синтезированы на серебряной подложке в расплаве  $(\text{NaCl-KCl})_{\text{эКВ}}\text{-NaF-K}_2\text{SiF}_6\text{-K}_2\text{TaF}_7$ . Время потенциостатического электролиза – 2 ч при температуре – 1073 К, концентрация  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  –  $0.1954 \text{ ммоль}\cdot\text{см}^{-3}$ , мольное отношение тантала к кремнию в расплаве – 1:1. Фазовый состав синтезированных катодных продуктов приведен в таблице.

#### Параметры электрохимического синтеза порошков и покрытий силицидов тантала

Потенциал $E$ (относительно Pt), В	Плотность тока $j$ , $\text{мА}\cdot\text{см}^{-2}$	Состав катодных продуктов
-2.1	–	Порошок $\text{Ta}_3\text{Si}$
-1.6	–	Порошок $\text{Ta}_3\text{Si} + \text{Ta}_2\text{Si}$
-1.2	–	Порошок $\text{Ta}_5\text{Si}_3 + \text{Ta}_2\text{Si}$
-0.8	–	Порошок $\text{TaSi}_2 + \text{Si}$
–	30.0	Покрытие $\text{Ta}_5\text{Si}_3$
–	40.0	Покрытие $\text{TaSi}_2$
–	50.0	Покрытие $\text{TaSi}_2 + \text{Si}$

Покрытия силицидов тантала на серебряной подложке осаждались с помощью гальваностатического электролиза в расплаве  $(\text{NaCl-KCl})_{\text{эКВ}}\text{-NaF-K}_2\text{SiF}_6\text{-K}_2\text{TaF}_7$ . Время электролиза – 1.5 ч, температура – 1073 К, концентрация  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  –  $0.5092 \text{ ммоль}\cdot\text{см}^{-3}$ , мольное отношение  $\text{Ta}:\text{Si}$  – 1:2. Фазовый состав покрытий приведен в таблице.

Морфология порошков и покрытий была исследована с помощью оптической микроскопии (рис.3). Размеры отдельных частиц порошка  $\text{Ta}_3\text{Si}$  составляют 800-900 нм, при этом эти частицы образуют агломераты размерами 10-20 мкм (рис.3а). Структура покрытий, осажденных с помощью гальваностатического электролиза при различных плотностях тока, приведена на рис.3б, в и г. Покрытия  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$  и  $\text{TaSi}_2$ , синтезированные при катодных плотностях тока 30 и 40  $\text{мА}\cdot\text{см}^{-2}$  соответственно, являются сплошными, имеют толщину порядка 5 мкм и повторяют текстуру проката исходной подложки. В то же время покрытие, полученное при плотности тока 50  $\text{мА}\cdot\text{см}^{-2}$  (рис.3г) является двухфазным и представляет собой смесь дисилицида тантала и элементарного кремния. Эта композиция имеет гораздо более развитую поверхность и состоит из продолговатых кристаллов длиной порядка 20-30 мкм с сечением 1-3 мкм.

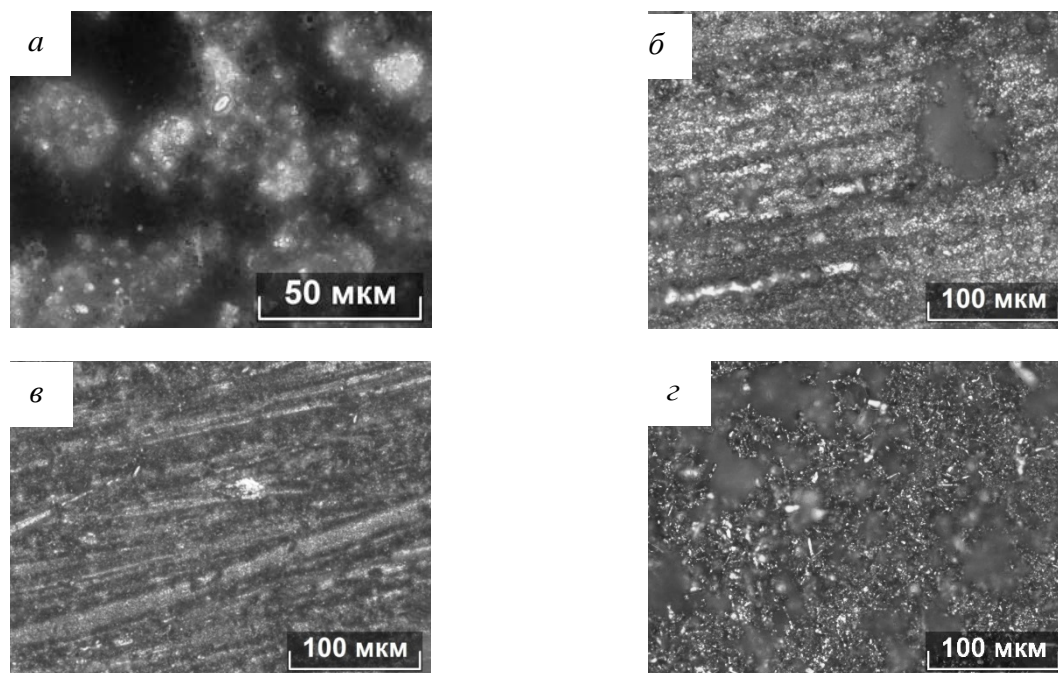


Рис.3. Морфология (а) порошка  $\text{Ta}_3\text{Si}$  и покрытий силицидов тантала на серебряной подложке: б –  $\text{Ta}_5\text{Si}_3$  ( $j = 30 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ ); в –  $\text{TaSi}_2$  ( $j = 40 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ ); г –  $\text{TaSi}_2 + \text{Si}$  ( $j = 50 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ )

## Выводы

Методом циклической вольтамперометрии изучено совместное электровосстановление комплексов Ta и Si в расплаве NaCl-KCl-NaF-K<sub>2</sub>TaF<sub>7</sub>-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Определены параметры потенциостатического электролиза, приводящего к образованию порошков силицидов тантала различного состава. Установлены параметры гальваностатического электролиза для синтеза покрытий силицидов тантала на серебряной подложке. Показана взаимосвязь между плотностью катодного тока и структурой покрытий силицидов тантала.

## Литература

1. Самсонов Г. В., Виноцкий И. М. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1976. 560 с.
2. Murarka S. P., Chang C. C. Thermal oxidation of hafnium silicide films on silicon // Appl. Phys. Lett. 1980. V. 37. P. 639-641.
3. Kircher C. J., Mayer J. W., Tu K. N., Ziegler J. F. Analysis of formation of hafnium silicide on silicon // Appl. Phys. Lett. 1973. V. 22. P. 81-85.
4. So F. C. T., Lien C.-D., Nicolet M.-A. Formation and electrical properties of Hf-Si<sub>2</sub> grown thermally from evaporated Hf and Si films // J. Vac. Sci. Technol. 1985. V. A3. P. 2284-2289.
5. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: справочник / под ред. Т. Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986. 988 с.
6. Самсонов Г. В., Уманский Я. С. Твердые соединения тугоплавких металлов. М.: Металлургиздат, 1957. 388 с.
7. Шанк Ф. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1973. 760 с.
8. Кузнецова С. В., Кузнецов С. А. Электрохимический синтез силицидов гафния // Электрохимия. 2009. Т. 45, № 7. С. 804-810.

**Ю. Г. Киселев, Л. Г. Герасимова, Е. С. Щукина**

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

## ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСИДА ТИТАНА НЕПИГМЕНТНЫХ МАРОК ИЗ СТА

В настоящее время диоксид титана используется в основном в лакокрасочной, целлюлозно-бумажной отраслях промышленности, в производствах пластмасс и резинотехнических изделий, где необходимы его пигментные свойства, главным образом, белизна, хорошая укрывистость, влаго- и атмосферостойкость. По этим свойствам он значительно обгоняет цинковые белила, сульфид цинка, литопон. Однако использование диоксида титана не ограничивается только названными областями. Диоксид титана применяется также при производстве стекла, керамики, шихты для титаносиликатных эмалей, для матирования синтетических волокон, в производстве сварочных электродов, а специальные марки используются в пищевой промышленности и при изготовлении косметических изделий.

Материалы данной статьи содержат данные о получении диоксида титана, предпочтительно в форме рутила, из раствора титана(IV), образующегося при растворении аммоний титанилсульфата – СТА.

Традиционные способы получения диоксида титана основаны на использовании сульфатных или хлоридных растворов, из которых методом термического гидролиза выделяется гидратированный продукт и далее он термоллизом переводится в диоксид титана анатазной (А) или рутильной (Р) модификации. Известны также работы, в которых диоксид титана получается из сульфато-аммонийных растворов. Авторы отмечают, что формирование рутилоподобной твердой фазы при термическом гидролизе таких растворов происходит в более мягких условиях и без дополнительного инициирования процесса рутилизации, как это имеет место в традиционных способах [1].

## Методики исследования

Объектом исследования была титановая соль СТА, которая получена по известной методике, основанной на сернокислотном разложении минерального концентрата титанита – техногенного отхода переработки апатитонелефиновых руд – с получением сульфатных растворов титана(IV) состава: TiO<sub>2</sub> – 90 г/л, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 520 г/л. При введении в раствор кристаллического сульфата аммония формируется двойная соль соответствующей формуле (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiO(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O [2].

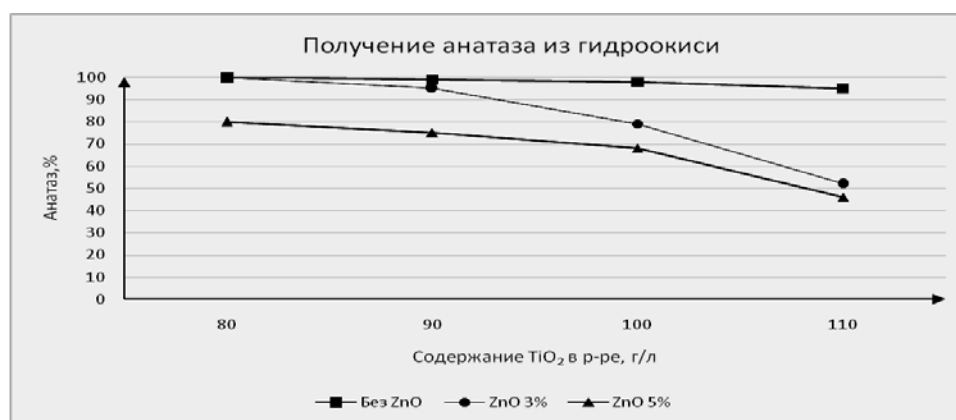


Исследования проводились по одной и той же методике, с той лишь разницей, что условия и реагенты для ускорения гидролиза и инициирования процесса формирования рутила изменялись. Эксперимент состоит из нескольких последовательных операций. Первая операция – термический гидролиз раствора СТА, содержащего 80–120 г/л  $TiO_2$  с кислотным фактором 1.7. Для ускорения скорости гидролиза в нагретый до 70 °С раствор вводили коллоидный раствор анатазных зародышей – 1 %  $TiO_2$  с учетом содержания в них коллоидного титана. Далее его нагревали до кипения и выдерживали 5 ч с разбавлением реакционной суспензии горячей водой на 30 % через 2 ч кипения. После отключения нагрева и охлаждения суспензии фильтрованием отделяли осадок гидроксида титана (ГТ), который промывали водой и подвергали солевой обработке в присутствии нитрата цинка (для инициирования рутилизации при термолизе), расход которого изменяли от 3 до 5 % в расчете на  $ZnO$  к массе осадка. Обработанный осадок прокаливали при температуре 850 °С в течение 3 ч, после чего продукт измельчали и определяли его свойства. По второй методике вместо анатазных зародышей использовали гидроксид титана с показателем потерь при прокаливании 15 %, содержание рутила 10 %. Количество вводимых на гидролиз рутилсодержащих зародышей составляет 2 % к массе диоксида титана в исходном растворе. При реализации третьей методики использовали малогидратированный рутильный диоксид титана (ППП при температуре 850 °С – 18 %, содержание рутила – 88 %).

### Экспериментальная часть

Экспериментальные данные, полученные при проведении исследований, и их обсуждение приведены ниже. Отмечено, что формирующиеся в «привитом» (анатазные зародыши) термогидролизе частицы гидроксида титана агрегированы (размер агрегатов до 15 мкм) и агрегаты не активны по отношению к жидкой фазе, что позволяет легко отделить осадок из суспензии после гидролиза и эффективно его промыть от кислого маточника.

Присутствие соединений цинка в гидроксиде титана в условиях его высокотемпературного термолиза способствует формированию рутила, причем с повышением концентрации  $TiO_2$  в растворе степень перехода анатаза в рутил увеличивается (рис.). Некоторые показатели свойств синтезированного по первой методике диоксида титана представлены в табл. 1.



Фазовый состав диоксида титана

Таблица 1

Свойства диоксида титана

Номер опыта	$TiO_2$ , г/л	Введено в ГТ, $ZnO$ , %	pH водной вытяжки	ВРС, %	М, г/100 г продукта
1	80	3	5.81	0.52	16.3
2		5	5.54	0.52	16.8
3	90	3	6.25	0.53	22.0
4		5	6.33	0.47	19.0
5	100	3	5.64	0.48	14.2
6		5	6.50	0.46	13.5
7	110	3	6.30	0.48	18.0
8		5	6.40	0.39	16.1

Исследуемые порошки диоксида титана имеют белый цвет, достаточно легко дезагрегируются, содержание в них водорастворимых соединений колеблется примерно от 0.1 до 0.5 %, pH водной вытяжки – от 5.5 до 6.8, маслосмкость (М) от 13 до 22 г/100 г продукта, что вполне соответствует требованиям ГОСТ 9808-84. Однако двухфазовый состав (максимальное содержание рутила не превышает 45 %) ограничивает области его использования, например, в качестве добавки в состав специальных стекол и электродов.

При использовании рутилсодержащих зародышей с низким содержанием рутила по аналогичной схеме (табл.2, опыты 4-6) не удалось получить диоксид титана с высоким содержанием рутила. Его количество не превышало 32 %.

Таблица 2

Свойства диоксида титана

Номер опыта	Введено в ГТ, ZnO, %	pH водной вытяжки	ВРС, %	М, г/100 г продукта	Рутил	Анализ
1	0	6.4	0.53	14.4	4	94
2	3	6.4	0.57	18	10	90
3	5	6.4	0.64	14	32	68
4	0	6.2	0.20	20.1	30	70
5	3	6.6	0.25	18.2	50	50
	5	6.6	0.35	13.0	65	35
6	5	6.5	0.61	11.2	82	18

При проведении другой серии опытов – с использованием рутилсодержащих зародышей отмечается, что скорость фильтрации гидроксида титана, выделенного при гидролизе и соответственно эффективность его промывки, снижаются за счет уменьшения размера частиц формирующегося при гидролизе осадка и низкой степени их агрегируемости (размер агрегатов 3-5 мкм). Влияние взятых зародышей на степень рутилизации конечного продукта выражается следующим образом. Так, осадок ГТ, выделенный из раствора с содержанием 100 г/л TiO<sub>2</sub>, на 20 % состоит из рутила. При его прокаливании количество рутила в диоксиде титана увеличивается до 30 %. Дополнительная солевая обработка ГТ нитратом цинка (3 и 5 % ZnO) позволяет повысить степень рутилизации до 50 и 65 % соответственно [3]. Содержание рутила в конечном продукте удалось повысить до 82 % при проведении гидролиза с увеличением вводимого количества рутильных зародышей и введением 5 % ZnO во время солеобработки.

В табл.3 приведены данные, характеризующие морфологические свойства полученного диоксида титана.

Таблица 3

Поверхностные свойства

Показатели	Опыт с АЗ	Опыт с Ti(OH) <sub>4</sub>	Опыт с ЗР
Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /г	3.69	3.56	4.55
Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г			
по адсорбции	0.022	0.024	0.017
по десорбции	0.023	0.024	0.017
Размер пор, нм	22.29	24.83	10.07

Таким образом, показано, что регулировать структуру диоксида титана можно в процессе термического гидролиза раствора сульфата титана(IV), а также при солевой обработке гидроксида титана перед его термолизом. Правильный подбор инициирующих структуру добавок обеспечивает заданные показатели свойств продукта и его функциональную направленность.

Выход продукта с рутильной фазой выше при использовании рутильных зародышей в отсутствие анатазных.

### Литература

1. Герасимова Л. Г. Пигменты и наполнители из природного титансодержащего сырья и техногенных отходов. Апатиты: КНЦ РАН, 2001.

2. Щукина Е. С. Исследование и разработка технологии титановых дубителей из сфенового концентрата: автореферат дис. техн. наук: 05.17.01. Апатиты: КНЦ РАН, 2014.
3. Герасимова Л. Г., Маслова М. В., Щукина Е. С. Получение титаносодержащих продуктов при соляно-кислотной обработке переработке сфена и перовскита // Химическая технология. 2009. Т. 10, № 11. С. 674-680.

**Н. И. Кожухова, И. В. Жерновский, В. А. Калашикова**

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород*

*E-mail: kozhuhovanata@yandex.ru*

## **ГЕНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭФФЕКТИВНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ**

Классификация отходов производства возможна по различным признакам, среди которых основными можно считать следующие:

а) по отраслям промышленности – черная и цветная металлургия, рудо- и угледобывающая промышленность, нефтяная и газовая и т. д.;

б) по фазовому составу – твердые (пыли, шламы, шлаки), жидкие (растворы, эмульсии, суспензии), газообразные (оксиды углерода, азота, соединение серы и др.);

в) по производственным циклам – при добыче сырья (вскрышные и овалыные породы), при обогащении (хвосты, шламы, сливы), в пирометаллургии (шлаки, шламы, пыли, газы), в гидрометаллургии (растворы, осадки, газы).

На металлургическом комбинате с замкнутым циклом твердые отходы могут быть двух видов – пыли и шлаки. При использовании мокрой газоочистки вместо пыли отходом является шлам. Наиболее ценными для черной металлургии являются железосодержащие отходы (пыль, шлам, окалина), в то время как шлаки в основном используются в других отраслях промышленности, в частности в строительной отрасли.

Шлаки в зависимости от агрегата, в котором происходит переплавка того или иного чугуна на сталь, называются шлаками бессемеровского или мартеновского чугуна; шлаки специальных чугунов разделяются на феррохромовые, ферромарганцевые и др.

Чугуны разделяются на литейные, передельные и специальные. Каждому виду чугуна соответствует шлак определенного состава: при высоком содержании серы в коксе повышают содержание извести в шлаке; для ускорения процесса плавки в состав шихты вводят марганцевую руду, доломит и др., что влияет на химический состав шлака. Средний химический состав доменного гранулированного шлака и диапазоны варьирования оксидов представлены в таблице.

Средний химический состав доменных гранулированных шлаков

Содержание оксидов, %						
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	S
32-42	7-16	32-45	5-15	1-1.5	0.2-1	1-2

Из-за разного состава железных руд и кокса состав шлаков металлургических заводов южных, центральных и восточных районов сильно различается. Доменные шлаки южной металлургии характеризуются низким содержанием глинозема (6-10 %) и сравнительно высоким – сульфидной серы (до 3-4 %) и оксида марганца (II), в особенности в шлаках мартеновского чугуна. На некоторых заводах Урало-Кузнецкого бассейна, работающих на богатых глиноземом железных рудах и малосернистом коксе, есть шлаки, которые характеризуются высоким содержанием глинозема, достигающим в отдельных случаях до 20 %, и малым – сульфидной серы, до 1 %. Оксида марганца (II) даже в шлаках мартеновского чугуна сравнительно мало (до 3 %), но содержание глинозема и оксида магния в них весьма высоко. Поэтому в нашей стране впервые в мировой практике стали применять не только основной доменный шлак, у которого CaO+MgO/SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%) равно или более

единицы, но и кислые гранулированные доменные шлаки, у них отношение процентного содержания указанных оксидов меньше единицы.

Как видно из таблицы, основные составляющие доменного шлака – кварц, оксиды алюминия, кальция и магния, на которые приходится 90 % всего состава шлака, остальные 10 % – марганец, соединения железа и серы и следовое количество других элементов. Однако видно, что соотношение основных оксидов варьируется в большом диапазоне.

Относительно минерального состава шлаков следует отметить, что основные оксиды, входящие в состав шлака, не встречаются в свободной форме. В доменном шлаке, охлажденном воздухом, оксиды объединяются в различные силикаты и алюмосиликатные минералы, такие как мелилит, мервинит, волластонит, которые также существуют в виде природных пород.

В медленно охлажденных шлаках, содержащих менее 5 % MgO, присутствуют преимущественно мелилиты – изоморфный ряд твердых растворов, конечными членами которого являются геленит  $C_2AS$  и окерманит  $C_2MS_2$ . С повышением содержания оксида магния более 15 % вместо твердого раствора образуется только окерманит. В составе шлаков встречаются псевдволластонит и волластонит (CS), разные модификации  $C_2S$ , ранкинит –  $C_3S_2$ , мервинит  $C_3MS_2$ , анортит –  $CAS_2$  и др. Во многих шлаках имеются CaS, а также FeS и MnS, при этом минеральный состав шлаков также нестабилен и аналогично химическому составу колеблется существенно в зависимости от месторождения рудного сырья, специфики охлаждения шлака и т. д.

Доменные гранулированные шлаки активно применяют в широком спектре областей: в качестве добавок к цементам, при производстве щебня, граншлака, пемзы, шлаковаты и сельскохозяйственных удобрений, а также в качестве активного вяжущего компонента при получении материалов общестроительного и специального назначения [1], в частности при производстве шлакощелочных вяжущих [2, 3]. Необходимое условие активности шлаков в шлакощелочных системах – это наличие стекловидной фазы, способной взаимодействовать со щелочами. Как правило, тонкость помола должна соответствовать удельной поверхности не менее  $3000 \text{ см}^2/\text{г}$ . В качестве щелочного компонента применяют каустическую и кальцинированную соду, поташ, растворимый силикат натрия и др. Обычно используют также попутные продукты промышленности: плав щелочей (содовое производство), содощелочной плав (производство капролактама), содопоташную смесь (производство глинозема), цементную пыль и т. п.

Использование щелочесодержащих отходов позволяет получать значительные объемы шлакощелочных вяжущих. Оптимальное содержание щелочных соединений в вяжущем в пересчете на  $Na_2O$  составляет 2-5 % массы шлака. Для шлаков с модулем основности ( $M_o$ ) больше единицы могут применяться все щелочные соединения или их смеси, дающие в воде щелочную реакцию, для шлаков с  $M_o$  меньше единицы – только едкие щелочи и щелочные силикаты с модулем 0.5-2, несиликатные соли слабых кислот и их смеси могут быть использованы только в условиях тепловлажностной обработки [4, 5].

Высокая активность соединений щелочных металлов, по сравнению с соединениями кальция, дает возможность получить быстротвердеющие, высокопрочные вяжущие. Наличие щелочей интенсифицирует разрушение и гидролитическое растворение шлакового стекла, образование щелочных гидроалюмосиликатов и создание среды, способствующей образованию и высокой устойчивости низкоосновных кальциевых гидросиликатов. Малая растворимость новообразований, стабильность структуры во времени являются решающими условиями долговечности шлакощелочного камня.

На сегодняшний день среди основных областей применения гранулированного шлака можно отметить следующие:

1. Изготовление растворов и бетонов, в производстве сухих строительных смесей, в гидротехническом, сельскохозяйственном, дорожном строительстве, а также строительстве промышленных, общественных и жилых зданий, в изготовлении искусственного конгломерата.
2. При получении клинкерных цементов молотый шлак используют как добавку.
3. При получении бесклинкерных цементов молотый шпак применяется как основной компонент.
4. В качестве бесклинкерных цементов могут выступать шлакощелочные цементы.
5. В качестве частичного заменителя портландцемента при производстве легких бетонов для производства ячеистых и пенополистиролбетонных блоков. Доменный гранулированный шлак наиболее эффективен при производстве строительных блоков автоклавным методом при тепловлажностной обработке.

Активное применение гранулированного шлака объясняется целым рядом преимуществ:

1. Его использование при изготовлении бетона позволяет сократить расход клинкерного цемента без уменьшения прочностных показателей. Экономия исходного портландцемента колеблется в широких пределах от 20 до 70 %. Процент замещения зависит от таких факторов, как активность портландцемента, состав бетона, зерновой состав песка, условия уплотнения бетонной смеси, температуры и продолжительности ТВО и прочего.

2. Молотый шлак является микрозаполнителем, способствующим улучшению структуры строительно-технических свойств бетонов, улучшающим поверхность изделия. Замещение портландцемента молотым шлаком в количестве от 20-50 % в составе бетона приводит к устойчивому повышению морозостойкости пропариваемого бетона.

Использование доменных шлаков в мировой строительной индустрии на сегодняшний день является весьма распространенным:

- Великобритания – 2 млн т в год;
- континентальная Европа – 17.7 млн т в год, в частности:
  - ✓ Нидерланды – 54 % шлакощелочного и 46 % прочих цементов;
  - ✓ Бельгия – 25 %;
  - ✓ Италия – 27 %;
  - ✓ Германия – 14 %.

Развитие производства шлакощелочного цемента признано в Европе приоритетным из-за того, что при производстве не нужен обжиг, поэтому нет выбросов  $\text{CO}_2$ , а следовательно, и минимальный вред окружающей среде, что нельзя сказать о производстве портландцемента с вреднейшими ротационными или вертикальными печами (рис.).



Мост Луас, изготовленный из шлакощелочного бетона (Дандрум, Ирландия)

Бетон, приготовляемый с использованием добавки молотого доменного гранулированного шлака, стоек к воздействию различных агрессивных сред. В частности, он использовался при сооружении двух резервуаров, предназначенных для хранения сжиженного природного газа. Диаметр резервуаров равен 90 м, высота – 35 м.

В Блекпуле завершился проект, предусматривающий укрепление берега пляжа и набережной. В этом случае используются сборные железобетонные изделия. Общий объем бетона, предназначенного для их изготовления, равен 23 тыс. м<sup>3</sup>. Содержание в бетоне молотого доменного

гранулированного шлака – 50 %. Он отличается повышенной стойкостью к воздействию содержащихся в морской воде хлоридов.

В настоящее время Великобритания, например, ежегодно для замены портландцемента в бетоне использует более 2 млн т молотого доменного гранулированного шлака.

Таким образом, на основании проведенного обзорного анализа можно констатировать широкое варьирование минерально-химических характеристик доменных гранулированных шлаков, которые определяются такими факторами, как месторождение рудного сырья, технология охлаждения шлака, способ его удаления, фракционирования, хранения и т. д. Таким образом, варьирование генетических особенностей данного шлакового сырья обеспечивает ему широкий спектр ценных эксплуатационных характеристик, что позволяет его использовать в различных областях человеческой деятельности, в большей степени в строительной отрасли.

## Литература

1. Лесовик В. С., Агеева М. С., Иванов А. В. Гранулированные шлаки в производстве композиционных вяжущих // Вестник Белгород. гос. технол. ун-та им. В. Г. Шухова. 2011. № 3. С. 29-32.
2. Кадышев Н. Д., Кожухова Н. И. Перспективы использования доменных гранулированных шлаков при производстве эффективных бесцементных вяжущих // Современные строительные материалы, технологии и конструкции: сборник материалов Междунар. науч.-практ. конф., посвященной 95-летию ФГБОУ ВПО «ГНТУ им. акад. М. Д. Миллионщикова». Грозный: ГНТУ, 2015. С. 139-143.
3. Кожухова Н. И., Жерновский, И. В. Кадышев Н. Д. К вопросу использования металлургических шлаков в производстве энергоэффективных щелочеактивированных вяжущих веществ // Инновационные материалы и технологии в дизайне: материалы II Всерос. науч.-техн. конф. с участием молодых ученых / С.-Петербург. гос. ин-т кино и телевидения. СПб., 2016. С. 75.
4. Шлакощелочные цементы, бетоны и конструкции / редкол.: В. Д. Глуховский [и др.] // Докл. и тез. докл. 3-й Всесоюз. науч.-практ. конф.: В 2 т. Киев: Изд-во КИСИ, 1989. Т. 1. 256 с.
5. Кривенко П. В., Пушкарева Е. К. Долговечность шлакощелочного бетона. Киев: Будівельник, 1993. 224 с.

**М. В. Крыжанов, В. М. Орлов**

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

*e-mail: orlov@chemy.kolasc.net.ru*

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТАНТАЛА МАГНИЕМ В РЕЖИМЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

В структуре потребления тантала более четверти составляют порошки [1]. Перспективным способом получения порошков функциональных материалов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [2, 3]. Несмотря на то, что при восстановлении магнием оксидных соединений тантала по реакциям:



не происходит классического синтеза нового соединения, осуществление данных реакций в режиме горения можно рассматривать как разновидность СВС [4].

Ранее нами исследовано восстановление в режиме СВС пентаоксида тантала, установлены зависимости параметров горения от характеристик шихты и условий восстановления [5]. Удельная поверхность полученных порошков тантала составила  $0.6-3.9 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Также показано, что восстановление парами магния танталата  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  позволяет увеличить удельную поверхность танталовых порошков до 5 раз по сравнению с удельной поверхностью порошков, полученных восстановлением пентаоксида [6, 7]. В связи с этим представляло интерес рассмотреть возможность восстановления танталата  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  магнием в режиме СВС.

Предварительный термодинамический анализ реакции (2) магниетермического восстановления танталата, выполненный при помощи программного комплекса АСТРА, показал, что

адиабатическая температура данной реакции составляет 1875 °С [8], что несколько меньше по сравнению с адиабатической температурой восстановления пентаоксида тантала (2317 °С, [9]), но достаточно, тем не менее, для рассмотрения возможности реализации взаимодействия танталата с магнием в режиме СВС.

Исходным материалом для восстановления служили порошки продуктов синтеза  $Mg_4Ta_2O_9$  с содержанием целевого компонента 90-95 % и с удельной поверхностью 0.7 или 0.9  $m^2 \cdot g^{-1}$ , восстановителем – порошок магния марки МПФ-1 по ГОСТ 6001-79.

Вследствие малой удельной поверхности порошки танталата обладали низкой реакционной способностью, поэтому для повышения их реакционной способности опробовали дополнительный размол как самого танталата, так и его смеси с порошком магния в шаровой мельнице с диаметром размольного барабана 155 мм. Размольными телами служили танталовые слитки электронно-лучевой плавки массой 30-50 г каждый.

Из полученной после размола шихты в пресс-форме прессовали таблетки диаметром 20 мм массой 15-20 г, высотой 18.6–21.3 мм с относительной плотностью 50-58 %.

При расчете относительной плотности таблетки, согласно соотношению

$$\rho_{\text{отн}} = \frac{\rho_0}{j_{\text{Ta}} \rho_{\text{Ta}} + j_{\text{Mg}} \rho_{\text{Mg}}} 100 \%, \quad (3)$$

где  $\rho_{\text{отн}}$  – относительная плотность таблетки, %;  $\rho_T$  – плотность таблетки,  $g \cdot cm^{-3}$ ;  $j_{\text{Ta}}$  и  $j_{\text{Mg}}$  – массовые доли танталата и магния в таблетке соответственно;  $\rho_{\text{Ta}}$  и  $\rho_{\text{Mg}}$  – плотности  $Mg_4Ta_2O_9$  (5.90) и Mg (1.74),  $g \cdot cm^{-3}$  соответственно [10, 11].

Исходный материал условно принимали за однофазный танталат  $Mg_4Ta_2O_9$  с плотностью 5.9  $g \cdot cm^{-3}$ .

В центральной части таблетки на определенном расстоянии друг от друга сверлили два отверстия диаметром 1 мм и восстанавливали полученные таблетки в реторте-реакторе из нержавеющей стали. Таблетку закрепляли в вертикальные держатели, установленные на горизонтальной подставке для ее фиксации и надежного контакта со спиралью накаливания, после чего размещали в просверленных отверстиях вольфрам-рениевые термопары ВР5/20 из проволоки диаметром 0.3 мм. Спираль изготавливали из танталовой проволоки диаметром 0.6 мм с числом витков 5 и диаметром витка 1.0 мм.

Готовую сборку помещали в реактор. Реторту вакуумировали до остаточного давления 10 Па, заполняли аргоном до давления 0.15 МПа и инициировали реакцию при помощи спирали, для чего через нее пропускали ток 28-30 А при напряжении 8 В. Подробно методика восстановления и последующей обработки реакционной массы, а также схема экспериментальной установки приведены в работе [5].

Скорость горения рассчитывали как частное деления расстояния между термопарами (l) на интервал времени между сигналами от термопар, соответствующими началу реакции ( $t_r$ ):

$$v_r = \frac{l}{t_r}, \quad (4)$$

где  $v_r$  – скорость горения,  $mm \cdot s^{-1}$ ; l – расстояние между термопарами, мм;  $t_r$  – интервал времени между сигналами от термопар, соответствующими началу реакции, с.

За температуру горения принимали максимальную измеренную температуру.

Проведенные исследования показали, что дополнительный размол синтезированного танталата в течение 6 ч при массовом соотношении «размольные тела:загрузка», равном 17:1 и скорости вращения мельницы 95 об·мин<sup>-1</sup>, недостаточен для инициирования горения при комнатной температуре.

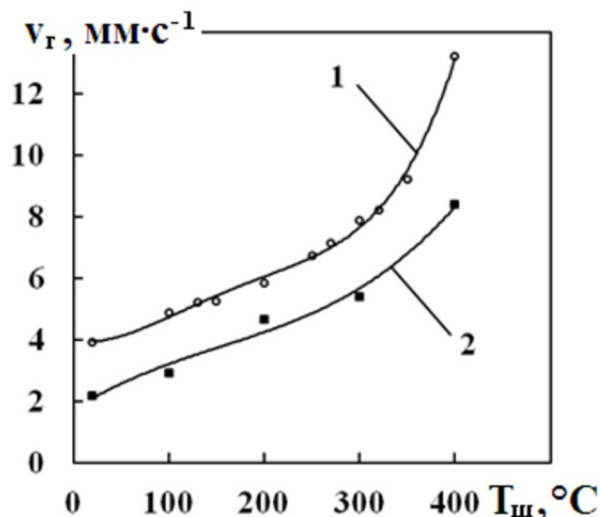
При температуре таблетки 200 °С скорость горения составила 4.6  $mm \cdot s^{-1}$ , температура горения – 1235 °С. Полученный порошок с удельной поверхностью 12  $m^2 \cdot g^{-1}$ , согласно данным рентгенофазового анализа, кроме металлического тантала, содержал примерно 5 мас. % танталата  $Mg_4Ta_2O_9$ .

Для активации процесса горения шихту с избытком магния 10 мас. % дополнительно обработали в шаровой мельнице в течение 7 ч при скорости вращения 45 и 95 об·мин<sup>-1</sup>. Соотношение «размольные тела : загрузка» в этих случаях составило 5:1. При температуре шихты, необходимой для инициирования процесса (200 °С), были получены порошки с удельной поверхностью 7.5-9.1  $m^2 \cdot g^{-1}$ , которые содержали 5-10 мас. %  $Mg_4Ta_2O_9$ . Увеличение температуры шихты до 300 °С привело

к росту скорости горения примерно на 75 % и уменьшению поверхности порошка до  $4.5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ . Содержание танталата в порошке не изменилось.

Более существенные изменения были достигнуты при размоле шихты с избытком магния 25 мас. % при соотношении «размольные тела : загрузка» 20 : 1 и скорости вращения мельницы  $95 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ , время обработки составило 3 ч. Инициирование горения таблеток из этой шихты с относительной плотностью 50 % ( $2.57 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ) было возможно уже при комнатной температуре.

Полученная зависимость скорости горения от температуры шихты в сравнении с аналогичной зависимостью, полученной при восстановлении в режиме СВС пентаоксида тантала [5], приведена на рисунке (кривая 2).



Зависимость скорости горения таблетки ( $v_r$ ) от температуры шихты ( $T_{ш}$ ) при восстановлении пентаоксида тантала (1) и танталата магния (2)

Наблюдаемое увеличение скорости горения с ростом температуры шихты, как и при восстановлении пентаоксида тантала (зависимость 1), является следствием сокращения промежутка времени, необходимого для нагрева реагентов до температуры начала реакции теплопередачей от фронта горения, чему способствует предварительный нагрев таблеток.

Меньшая скорость горения при восстановлении танталатов (в среднем на 40 %) обусловлена меньшим тепловым эффектом магнетермического восстановления  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  по сравнению с восстановлением пентаоксида тантала. Параметры горения таблеток в зависимости от температуры шихты и характеристики полученных порошков приведены в таблице.

Параметры горения таблеток и характеристики танталовых порошков.  
Размол с соотношением «размольные тела : загрузка» 20:1

№ п/п	Избыток магния $\Delta m_{\text{Mg}}$ , мас. %	Температура шихты $T_{ш}$ , °C	Скорость горения $v_r$ , мм·с <sup>-1</sup>	Температура горения $T_r$ , °C	Удельная поверхность $S$ , м <sup>2</sup> ·г <sup>-1</sup>	Содержание в порошке		
						$C_O$ (кислорода)		$C_{\text{Mg}}$ (магния)
						мас. %	мг·м <sup>-2</sup>	мас. %
1	25	20	2.3	1385	8.1	3.7	4.6	1.5
2			2.1	1280	7.6	3.8	5.0	2.1
3		100	2.7	1535	5.0	2.1	4.2	0.4
4			3.1	1495	6.9	2.2	3.2	0.1
5		200	4.7	1510	7.5	1.9	2.5	0.3
6			4.6	1415	8.1	2.2	2.7	-
7		300	5.4	1530	6.4	1.9	3.0	0.3
8			5.1	1555	6.0	1.5	2.5	-
9		400	8.4	1530	5.0	2.0	4.0	0.7
10	50	200	-	1125	21	4.9	2.4	0.5
11	75		3.45	1285	21	4.2	2.0	0.03



Из таблицы видно, что температура горения с ростом температуры шихты (прессовки) от 20 до 100 °С увеличилась с 1385 (опыт 1) до 1535 °С (опыт 3), что привело к снижению удельной поверхности полученных порошков от 8.1 до 5.0 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, однако дальнейшее увеличение температуры прессовки на температуру горения влияния практически не оказало.

Согласно данным рентгенофазового анализа, восстановление в экспериментах 1 и 2 было неполным и в полученных порошках, кроме металлического тантала, присутствовал танталат Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>. Его расчетное количество при содержании магния 1.5-2.1 мас. % составляет 9.3-13.0 мас. %. Несмотря на увеличение скорости горения при температуре шихты 100-400 °С (таблица, опыты 3-9), восстановления в данных случаях протекало более полно и в полученных порошках содержание магния существенно уменьшилось (0.1-0.7 мас. %).

Аналогично зависимости скорости горения от плотности шихты в случае восстановления пентаоксида тантала [5] с ростом относительной плотности таблетки от 50 до 56 % при температуре шихты 200 °С скорость горения уменьшилась от 4.7 до 3.3 мм·с<sup>-1</sup>. Температура горения в этом случае составила 1370 °С, что меньше T<sub>r</sub> при относительной плотности таблеток 50 % и температуре шихты 200 °С (таблица, опыты 5 и 6). Полученный порошок с удельной поверхностью 4.5 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> содержал, кроме металлического тантала, танталат Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> в количестве 7.4 мас. %. Содержание кислорода составило 4.5 мас. %, магния – 1.2 мас. %.

Увеличение избытка магния в шихте с 25 до 50 и 75 мас. % привело к уменьшению скорости и температуры горения (таблица, опыты 10 и 11), а также позволило увеличить степень восстановления и получить порошки с удельной поверхностью на уровне 20 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> за счет уменьшения температуры горения и наличия на определенной стадии процесса расплава магния, препятствующего спеканию частиц тантала. Однако при избытке магния в шихте 75 мас. % инициирование горения было возможно только в случае предварительного нагрева таблетки до температуры 200 °С.

Таким образом, использование в качестве прекурсора танталата Mg<sub>4</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub> требует предварительной дополнительной активации шихты, которую можно осуществить путем размола исходных реагентов, и позволяет обеспечить более полное восстановление и увеличить удельную поверхность порошков тантала примерно в 5 раз. Для сравнения: максимальная удельная поверхность порошков, полученных магниетермическим восстановлением пентаоксида тантала в режиме СВС с избытком магния 50 %, составляла 3.9 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>.

## Литература

1. TIC. Statistics and Transport Project / U. Schwela // TIC Bulletin. 2011. No. 145. P. 2-8.
2. Мержанов А. Г., Боровинская И. Н. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // ДАН СССР. 1972. Т. 204, № 2. С. 336-339.
3. Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: о прошлом, настоящем и будущем // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2006. № 5. С. 5-8.
4. Мамян С. С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез неорганических материалов со стадией магниетермического восстановления // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. Черноголовка: Территория, 2001. С. 276-293.
5. Орлов В. М., Крыжанов М. В. Магниетермическое восстановление оксида тантала в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Металлы. 2010. № 3. С. 18-23.
6. Орлов В. М., Крыжанов М. В. Получение нанопорошков тантала магниетермическим восстановлением танталатов // Металлы. 2015. № 4. С. 93-97.
7. Пат. 2465097 РФ, 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. (ИХТРЕМС КНЦ РАН). № 2011117870/02; заявл. 04.05.2011; опублик. 27.10.2012, Бюл. № 30.
8. Орлов В. М., Крыжанов М. В. Термодинамическое моделирование процесса магниетермического восстановления танталатов магния и лития // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, № 6. С. 680-684.
9. Крыжанов М. В., Орлов В. М., Сухоруков В. В. Термодинамическое моделирование магниетермического восстановления ниобия и тантала из пентаоксидов // ЖПХ. 2010. Т. 83, вып. 3. С. 381-385.
10. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник: в 3 вып. Вып. 1: Двойные системы / Н. А. Торопов [и др.]. Л.: Наука, Ленингр. отд-ние, 1969. 822 с.
11. Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник. Минск: Совр. шк., 2005. 608 с.

*С. Г. Лоскутова<sup>1</sup>, О. А. Тареева<sup>2</sup>, В. И. Иваненко<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты*

*<sup>2</sup>Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты*

## **ПОВЕДЕНИЕ ЦИРКОНИЯ ПРИ СОРБЦИОННОМ ИЗВЛЕЧЕНИИ ИЗ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ**

В лаборатории химии и технологии редкоземельного сырья ИХТРЭМС КНЦ РАН проводятся исследования, связанные с сорбционным извлечением редкоземельных элементов (РЗЭ) из различного комплексного редкоземельного сырья (как традиционного, так и не традиционного).

Редкоземельные элементы широко используются в черной и цветной металлургии, электронной и космической технике, атомной промышленности, производстве стекол, специальных материалов, катализаторов и др.

Рынок редкоземельных металлов, являющийся одним из самых молодых товарных рынков, стремительно растет. За последние 50 лет объем мирового производства и потребления РЗЭ увеличился более чем в 25 раз [1]. Так, в 1990 г. он составил (в пересчете на оксиды) 32 тыс. т, в 2005 г. – 105 тыс. т, в 2010 г. – 136–140 тыс. т [2]. Прогнозируется, что к 2020 г. объем мирового спроса на РЗЭ вырастет еще в полтора раза и составит порядка 190-200 тыс. т в год. Ключевыми потребителями РЗЭ являются страны, основу экономики которых составляют высокотехнологичные производства: Китай (54 %), Япония и Южная Корея (24 %), страны Европы – преимущественно Германия и Франция (13 %), США (8 %). Российская Федерация в этой области производства отстает от ведущих стран мира. Обеспечение экономической безопасности и независимости России требует скорейшего исправления положения, сложившегося в этой отрасли, а именно создания импортозамещающих технологий и развития производств, обеспечивающих потребности ведущих областей экономики в необходимой конкурентоспособной наукоемкой продукции.

В связи с этим большое внимание обращено на проблемы перспективности переработки различного редкоземельного сырья, например обогащенного иттрием и редкоземельными элементами средней и тяжелой групп [3]. Многие виды из данного сырья являются комплексными и содержат целый ряд других ценных компонентов, например цирконий [4], извлечение которого, несомненно, представляет практический интерес.

Для переработки такого вида сырья могут быть использованы как серноокислотная, так и азотноокислотная технологические схемы [5-9]. Использование каждой из них имеет свои преимущества и недостатки, при этом предлагалось выделять цирконий нейтрализацией, экстракцией или осаждением фосфатов [7, 8].

Для фосфатных и фторфосфатных концентратов, получаемых при серно- или азотноокислотной переработке, метод сорбционной конверсии позволил практически полностью выделить присутствующие в концентрате редкоземельные элементы, провести очистку от анионных примесей и от основной части радионуклидов [9, 10].

Целью настоящей работы является физико-химическое обоснование возможности использовать методы сорбционной конверсии при переработке цирконийсодержащих концентратов.

### **Экспериментальная часть**

В работе проведена оценка степени гидролиза циркония в нитратных и сульфатных растворах, изучены условия извлечения циркония из модельных нитратных и сульфатных сред с использованием сорбционных методов.

Для приготовления модельных растворов использованы азотнокислый 2-водный цирконил (ч. д. а, ТУ6-09-1406-76) и 4-водный дисульфат циркония  $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  (ТУ 6-09-3986-75). Были приготовлены растворы различных концентраций по цирконию(IV) и по содержанию свободной азотной и серной кислот. Концентрацию циркония в рабочем растворе варьировали методом разбавления исходного раствора.

Оценку гидролитического поведения циркония в нитратных и сульфатных растворах проводили потенциометрическим методом. Приготовленные рабочие растворы титровали 0.1 моль·л<sup>-1</sup> раствором NaOH. В экспериментах использовали рН-метр Анион 7000. Значения рН измеряли селективным по отношению к ионам водорода электродом марки ЭСЛ-43-07 с точностью  $\pm 0.02$ . Вспомогательным электродом служил хлорсеребряный электрод Ag/AgCl, насыщенный раствор KCl

марки ЭВЛ-1М3, потенциал которого при температуре 20 °С составляет  $202 \pm 2$  мВ относительно нормального водородного электрода.

Определена степень гидролиза соединений циркония(IV) в азотно- и сернокислых растворах. Примеры потенциометрического титрования нитратных и сульфатных растворов циркония(IV) представлены на рис.1 и 2.

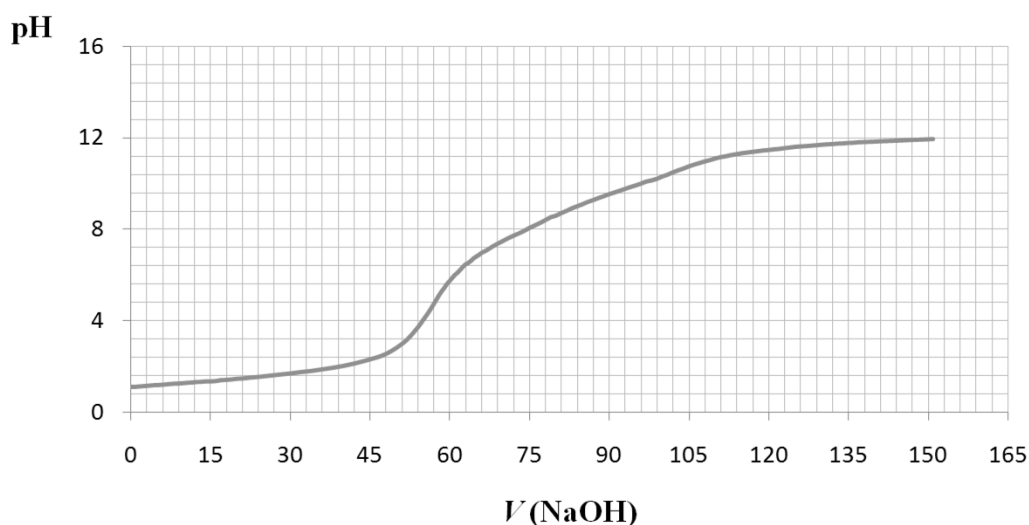


Рис.1. Кривая потенциометрического титрования нитратного раствора циркония(IV):  
 $V_{p\text{ Zr(IV)}} = 50$  мл;  $C_{\text{Zr(IV)}} = 0.079$  моль/л ( $9.72 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  в пересчете на  $\text{ZrO}_2$ );  
 $C_{\text{HNO}_3 \text{ н\acute{a}т\acute{a}т}} = 8.82 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} = 0.14$  моль/л;  $C_{\text{NaOH}} = 0.1$  моль/л;  $\text{pH}_{\text{исх}} = 1.11$

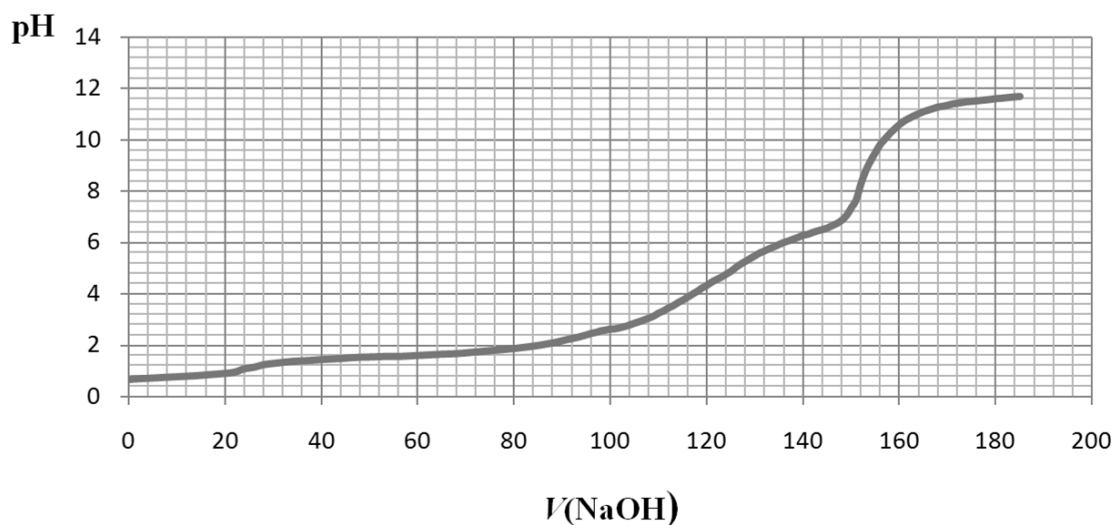


Рис.2. Кривая потенциометрического титрования сульфатного раствора циркония(IV):  
 $V_{p\text{ Zr(IV)}} = 50$  мл;  $C_{\text{Zr(IV)}} = 0.0754$  моль/л ( $9.28 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  в пересчете на  $\text{ZrO}_2$ );  
 $C_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ н\acute{a}т\acute{a}т}} = 10.3 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} = 0.105$  моль/л;  $C_{\text{NaOH}} = 0.1$  моль/л;  $\text{pH}_{\text{исх}} = 0.67$

Установлено, что в нитратных и сульфатных растворах цирконий ведет себя по-разному. В нитратных растворах, в отличие от сульфатных, обнаружен более глубокий гидролиз циркониевых солей. Так, цирконий(IV) в нитратной среде имеет степень гидролиза 3.4–4.0, а в сульфатной – 1.4–2.5.

Находясь в исходной азотнокислой соли в виде цирконил-иона, катион циркония в растворе значительно гидролизует – вплоть до образования катионных или электронейтральных комплексов как мооядерных состава  $[\text{ZrO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  или  $[\text{ZrO}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ , так и полиядерных сложного состава. Эти комплексные соединения, в свою очередь, могут взаимодействовать с ацидолигандами (в данном случае с нитрат-ионами) и образовывать и нейтральные ассоциаты, и отрицательно заряженные частицы. В результате двух одновременно протекающих процессов (гидролиза и комплексообразования) образуются оксогидроксоацидокомплексы – катионные, нейтральные и

анионные. В сульфатных растворах гидролиз катионов циркония протекает в меньшей степени. Однако комплексообразование у циркония(IV) с ацидолигандом в сернокислой среде выражено значительно сильнее, чем в азотнокислой. Это, вероятно, связано с большими, по сравнению с нитрат-ионом, комплексообразующими способностями сульфат-иона, обусловленными его бидентатностью и большим зарядом, в результате чего понижается эффективный заряд образующегося ассоциата.

Для изучения сорбции циркония(IV) из растворов использовали катионит марки КУ-2-8чС в водородной и аммонийной формах, а также анионит марки АВ-17 в нитратной форме. Ионообменная емкость для катионита и анионита составляла 1.8 и 1.2 мг-экв·мл<sup>-1</sup>, соответственно.

В табл.1 приведены результаты экспериментов, проведенных по адсорбции циркония(IV), в нитратной среде на катионите марки КУ-2-8чС.

Таблица 1

Результаты по сорбции из азотнокислых растворов циркония смолой КУ-2-8чС

Номер опыта	C <sub>ННО<sub>3</sub></sub> , моль·л <sup>-1</sup>	τ, час	ZrO <sub>2</sub> , г·л <sup>-1</sup>		Форма нахождения смолы	Сорбция ε, %	Ж:Т	K <sub>d</sub>	ZrO <sub>2</sub> смола, г·л <sup>-1</sup>
			исх.	кон.					
1	1.54	2	54.0	33.87	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	37	1	0.77	20.13
2	0.264	4	16.32	11.88	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	27.2	2	0.72	6.66
3	0.264	4	16.32	10.98	H <sup>+</sup>	32.7	2	1.26	10.7
4*	0.162	2	9.93	8.55	H <sup>+</sup>	13.9	2	0.42	2.76
5*	0.32	2	9.80	8.53	H <sup>+</sup>	13.0	2	0.38	2.54
6	0.14	2	9.72	8.50	H <sup>+</sup>	12.6	2	0.37	2.44
7	0.28	2	9.92	8.06	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	17.8	4	1.19	7.44

\* Введение в растворы эквимолярного количества аммония в виде NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

Как видно из представленной таблицы, степень сорбции зависит от концентрации циркония в исходных растворах, времени взаимодействия и соотношения Ж:Т.

Адсорбции на катионите способствует повышение кислотности раствора, подавляющей гидролиз циркония(IV). В то же время понижение концентрации циркония(IV) приводит и к снижению сорбции. Вероятно, в растворе при высоких концентрациях металла значительная его часть находится в виде полиядерных катионных комплексов, которые разрушаются до комплексов меньшей ядерности или моноядерных. При этом содержание циркония(IV) в составе катионных форм уменьшается. Недостаточно высокая степень сорбции циркония в азотнокислых растворах может быть связана с тем, что в растворах, помимо положительно заряженных катионов, образуются отрицательно заряженные и электронеутральные комплексы.

Для проверки данного предположения был проведен опыт с использованием анионита АВ-17 в форме NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (табл.2). Как видно из табл.2, сорбция анионитом проходит достаточно эффективно. Результаты эксперимента по сорбции циркония из нитратных растворов свидетельствуют о том, что в таких средах гидролизованные частицы циркония могут присутствовать как в виде положительно заряженных комплексов, так и в виде анионов или нейтральных частиц. Этот вывод вытекает из того факта, что сумма поглощенных ионов циркония катионитом и анионитом не превышает 53-54 % от общего содержания в исходном растворе.

Таблица 2

Результаты по сорбции из азотнокислых растворов циркония смолой анионит АВ-17 в NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-форме

Номер опыта	C <sub>ННО<sub>3</sub></sub> , моль·л <sup>-1</sup>	τ, час	ZrO <sub>2</sub> , г·л <sup>-1</sup>		Форма нахождения смолы	Сорбция ε, %	Ж:Т	K <sub>d</sub>	ZrO <sub>2</sub> смола, г·л <sup>-1</sup>
			исх.	кон.					
8	0.162	2	9.93	6.0	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	39.7	2	1.72	7.83

Таким образом, в нитратных растворах могут присутствовать как положительно заряженные комплексы, например состава [ZrO(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, так и нейтральные или отрицательно заряженные комплексы состава [ZrO(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>0</sup>, [ZrO(OH)NO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>0</sup> или [ZrO(OH)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>.

В табл.3 приведены результаты сорбции циркония(IV) из сульфатных сред. Степень сорбции циркония из сернокислых растворов выше, чем из азотнокислых растворов. Анализ растворов показал, что из сернокислых растворов, содержащих 0.031-0.31 моль·л<sup>-1</sup> циркония(IV), последний, вероятнее всего, сорбируется в виде катионных комплексов, в том числе содержащих сульфатные ацидолиганды (табл.4). Для извлечения циркония из смолы использовали растворы нитрата и сульфата аммония (табл.5).

Таблица 3

Результаты по сорбции из сернокислых растворов циркония катионитом КУ-2-8чС

Номер опыта	$\tilde{N}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ , моль·л <sup>-1</sup>	$\tau$ , час	ZrO <sub>2</sub> , г·л <sup>-1</sup>		Форма нахождения смолы	Сорбция $\epsilon$ , %	Ж:Т	$K_d$	ZrO <sub>2</sub> смола, г·л <sup>-1</sup>
			исх.	кон.					
9	0.62	2	38.12	16.9	H <sup>+</sup>	55.7	0.5	0.81	10.61
10*	0.155	2	9.53	4.48	H <sup>+</sup>	48.9	2	2.74	10.10
11	0.062	2	3.81	0.408	H <sup>+</sup>	89.3	5	52.2	17.02

\* В раствор добавлено эквимольное количество аммония.

Таблица 4

Сорбция из сернокислых растворов циркония катионитом КУ-2-8чС

Номер опыта	$\tau$ , час	$T$ , °С	Концентрация, г·л <sup>-1</sup>				Ж:Т	$K_d$	Сорбировано ZrO <sub>2</sub> , отн. %
			в растворе		в сорбате				
			SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	ZrO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	ZrO <sub>2</sub>			
12	4	80	15.21	9.28	15.09	1.55	2.5	16.1	83.3
13	4	80	25.97	9.28	23.23	1.34	2.5	19.1	85.6

Таблица 5

Результаты по десорбции циркония из смолы после сорбции из азотнокислых растворов

Номер опыта	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , г·л <sup>-1</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г·л <sup>-1</sup>	$\tau$ , час	Ж:Т	ZrO <sub>2</sub> смола, г		Десорбция $\epsilon$ , %
					исх.	кон.	
14	300	-	2	2	2.013	1.83	9.1
15	300*	-	2	2	0.91	0.87	4.4
16	-	300**	2	2	0.91	0.55	39.6
17	300	-	2	1	0.267	0.039	14.6

\* NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> + 6 мас. % HNO<sub>3</sub>.

\*\* (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 6 мас. % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Как видно из результатов табл.6, десорбция циркония из смолы раствором сульфата аммония проходит более успешно.

Таблица 6

Результаты по десорбции из смолы после сорбции из сернокислых растворов циркония

Номер опыта	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> , г·л <sup>-1</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , г·л <sup>-1</sup>	$T$ , °С	$\tau$ , час	Ж:Т	ZrO <sub>2</sub> смола, г		Десорбция $\epsilon$ , %
						исх.	кон.	
18	-	300	20	2	1	1061	419	60.5
19	-	300*	20	2	1	419	180	57.0
20	300	-	20	2	1	539	500.5	7.14

\* (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 6 мас. % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## Выводы

Состояния циркония в азотно- и сернокислых растворах отличаются. В сернокислых растворах гидролиз циркония проходит в меньшей степени, чем в нитратных. В нитратных растворах присутствуют катионные, нейтральные и анионные комплексы. Для повышения сорбционного извлечения катионитами циркония из нитратных и сульфатных растворов необходимо повышение кислотности, подавляющей гидролиз комплексов циркония.

## Литература

1. Михайлов Ю. М. Основа получения перспективных материалов, необходимых для развития вооружений и военной техники // Редкие земли. 2014. № 3. С. 56-61.
2. Усова Т. Ю., Кониная Е. О. Редкоземельные металлы // Редкие металлы на мировом рынке. М.: ИМГРЭ, 2008. Кн. 1. С. 83-113.
3. Сырьевые источники редкоземельных металлов России и проблемы их вовлечения в переработку / В. Н. Лебедев [и др.] // Цв. металлы. 1997. № 8. С. 46-51.
4. Мельник Н. А., Скиба Г. С., Захаров В. И. Распределение радиоактивных элементов в солянокислотной технологии эвдиалита // Переработка природного техногенного сырья, содержащие редкие и цветные металлы. Апатиты: КНЦ РАН, 2003. С. 23-25.
5. Лебедев В. Н. Сернокислотная технология эвдиалитового концентрата // ЖПХ. 2003. Т. 12, вып. 10. С. 1601-1605.
6. Мотов Д. Л., Лештаева Т. Г. Химическая технология редкометалльного сырья. М.; Л.: Наука, 1966. С. 121-123.
7. Дибров И. А., Чирст Д. Э., Литвинова Т. Е. Распределение элементов при сернокислотной переработке эвдиалитового концентрата // Цв. металлы. 2002. № 12. С. 38-41.
8. Некоторые аспекты кислотной переработки эвдиалита / В. И. Захаров [и др.] // Цв. металлы. 2011. № 11. С. 25-29.
9. Захаров В. И., Кислых В. В., Маслобоев В. А. Вскрытие эвдиалита азотной кислотой // Химическая технология редких элементов и минерального сырья: сб. Апатиты: КНЦ РАН, 1986. С. 5-7.
10. Локшин Э. П., Тареева О. А., Елизарова И. Р. Сорбционная конверсия фосфатных концентратов редкоземельных металлов // ЖПХ. 2014. Т. 87, № 8. С. 1038-1043.
11. Локшин Э. П., Тареева О. А., Елизарова И. Р. Переработка фторфосфатного редкоземельного концентрата // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 12. С. 1910-1916.

**И. А. Мосендз<sup>1</sup>, И. П. Кременецкая<sup>1</sup>, С. В. Дрогобужская<sup>1</sup>, С. А. Алексеева<sup>2</sup>, Е. Г. Веселова<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup>Горный институт КНЦ РАН, Апатиты

E-mail: Drogo\_sv@chemy.kolasc.net.ru

## РЕАГЕНТЫ ИЗ ОТХОДОВ ДОБЫЧИ ФЛОГОПИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРИРОДНО-АНТРОПОГЕННЫХ ВОДНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами (ТМ) возникает при осуществлении различных технологических процессов. Токсичность этих антропогенных загрязнителей становится большой проблемой [1], в том числе для региона Кольского Севера. Решение задачи очистки природно-антропогенных водных источников от ТМ требует разработки реагентов, позволяющих снизить уровень загрязнения водоемов.

Для проведения мероприятий, целью которых является оздоровление окружающей среды, сотрудниками ИХТРЭМС КНЦ РАН совместно со специалистами Горного института КНЦ РАН исследованы заскладированные вермикулит-сунгулитовые отходы открытой добычи флогопита (ООО «Ковдорслюда», Ковдор). Показано, что их можно использовать в качестве сырья для получения реагента для очистки природно-антропогенных водных источников. Изучен минеральный и химический состав исходного сырья, и выполнены исследования его обогатимости гравитационными и магнитными методами. В составе пробы выделены следующие основные минералы: сунгулит, вермикулит, пироксен, оливин, а также агрегатные зерна иддингсита.

Сунгулит – минерал слоистого строения, структурно близкий lizardиту, который относится к группе серпентина. Содержание в пробе составляет 9-10 %. В исходной пробе сырья сунгулит присутствует в виде скрытокристаллических плотных фарфоровидных масс, тонкочешуйчатых скоплений и волокнисто-изогнутых червеобразных агрегатов.

Вермикулит – водный филлосиликат Mg, Fe<sup>3+</sup>, Al с гидроксидом, относящийся к группе смектитов. Вермикулит в пробе находится в виде двух морфологических разновидностей: пакеты и пластины разной толщины (от 0.3-2 мм до 1-2 см) и мелкочешуйчатые агрегаты. Содержание минерала в пробе сырья составляет 13-14 %. Содержание в пробе идингсита, ориентировочно, составляет 12 %. Среди минералов преобладали пироксены и оливин, составившие 50 % из общего состава пробы [2].

Сотрудниками ГоИ КНЦ РАН разработана рациональная схема разделения сунгулитсодержащих отходов добычи ООО «Ковдорслюда», которая включает в себя: додразбивание исходного продукта до крупности -3(5) мм и гравитационное обогащение в гидравлическом сепараторе. Слив сепаратора, представленный мелкозернистой фракцией, является готовым продуктом для производства магнезиально-силикатного реагента и из дальнейшего процесса обогащения выводится, а пески сепаратора после сушки поступают на магнитное обогащение [3].

В магнитной фракции концентрируются железосодержащие минералы и ожелезненные породы, а в немагнитной фракции и сливе гидравлического сепаратора целевые продукты – сунгулит и вермикулит. Суммарный выход сунгулитсодержащего продукта составил 46 %, извлечение – 71.8 % при ППП – 11.35 % [2].

В составе немагнитной фракции (НМФ) (рис.1) вермикулит преимущественно представлен утолщенными пачками и широкими крупными листами при содержании порядка 37 %. Количество сунгулита – 25 %, из прочих примесей преобладают обломки оливин-пироксеновых пород и щелочных сиенитов, а также обломки минералов – диоксида, кварца, полевого шпата. Выход НМФ составляет около 13 % [2]. После термообработки НМФ с использованием воздушной сепарации получен вермикулитсодержащий концентрат (КВ) с чистотой слюдяной фракции более 93 %, его выход составил 27 % от операции.

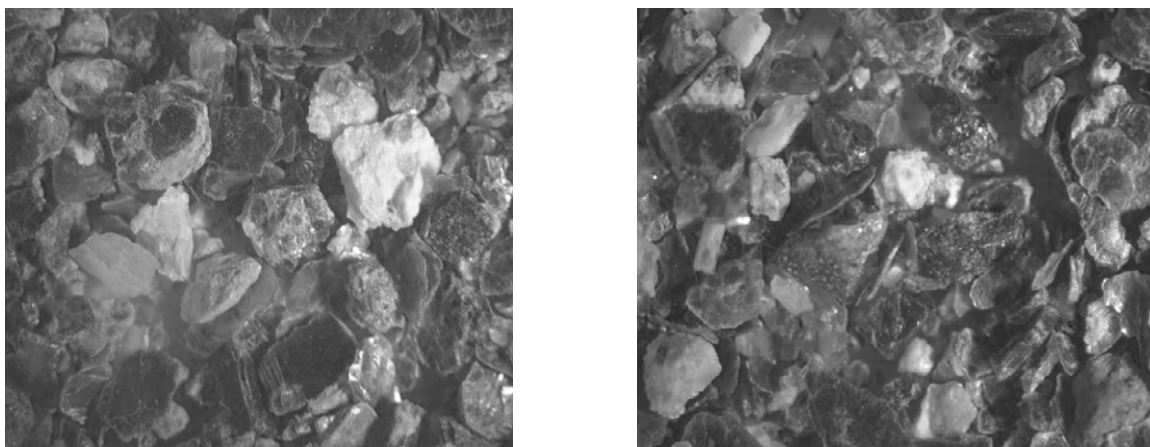


Рис.1. Общий вид немагнитной фракции (увеличение 15х)

В качестве реагентов для очистки воды использовали термоактивированные сунгулит Ковдорского месторождения (КС), НМФ и КВ. Для изучения свойств реагентов при очистке водных источников было выбрано оз. Опытное, Мончегорск. Озеро принимает воды ручья, стекающего с территории, занятой преимущественно промышленной застройкой, а берега его сложены почвоподобным торфяным грунтом [4]. Природно-антропогенная вода характеризуется нестабильностью состава и свойств. Под влиянием как сезонных, так и внешних техногенных факторов происходят значительные изменения содержания в воде тяжелых металлов [5].

Актуальная кислотность, выражаемая в виде значения рН, является одним из важнейших показателей качества вод. Величина концентрации ионов водорода имеет большое значение для химических и биологических процессов, происходящих в природных водах [4]. Показатель рН проб воды из оз. Опытное (рис.2) при взаимодействии с КС продолжительностью 7 сут. находился в пределах 8.7-9.3, а при увеличении продолжительности взаимодействия снижался до 8.2. Для НМФ и КВ показатели рН были значительно ниже – 7.8-8.9, что свидетельствует о протекании взаимодействия в благоприятных условиях без увеличения рН до сильнощелочных значений.

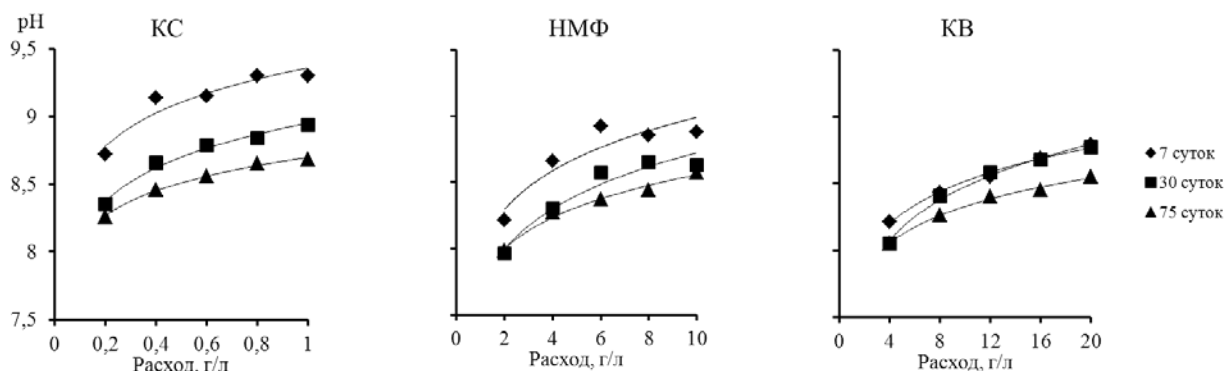


Рис.2. Зависимость рН проб воды от расхода реагента и продолжительности взаимодействия

Концентрация никеля (рис.3) при взаимодействии с КС и КВ в течение 7 сут. уменьшается до 0.013 мг/л, что свидетельствует о хорошей способности этих реагентов поглощать ТМ из водных растворов. В опыте с НМФ продолжительностью 7 сут. Наблюдается незначительное поглощение никеля (0.14), что говорит о низкой скорости осаждения, но при более длительном взаимодействии (75 сут.) реагент уменьшает концентрацию никеля до 0.01 мг/л. При осаждении в течение 75 сут. КС и КВ уменьшают концентрацию никеля до 0.006 и 0.005 мг/л соответственно.

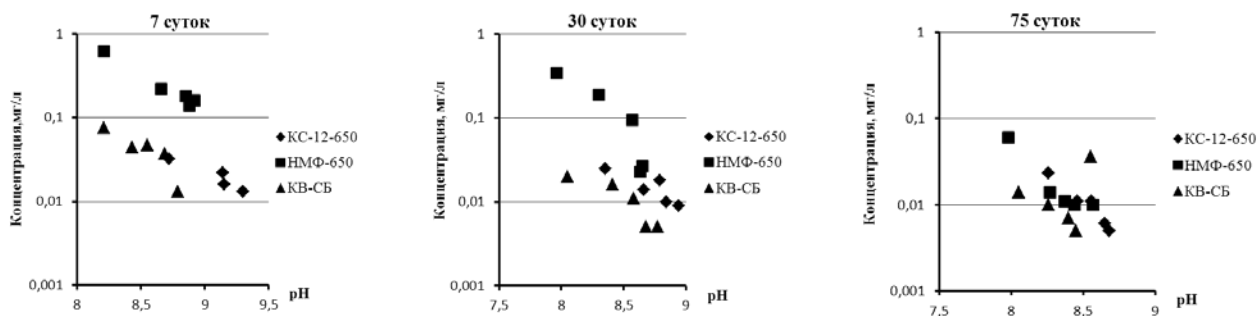


Рис.3. Зависимость концентрации никеля от рН осаждения при различной продолжительности взаимодействия реагентов с пробой воды из оз. Опытное

Результаты опытов показывают (рис.4), что при взаимодействии с КС концентрация меди в течение 7 сут. снижается до 0.03 мг/л, через 30 сут. – до 0.007 мг/л, а в опытах с КВ в тех же условиях – до 0.013 и 0.005 мг/л. Скорость осаждения меди реагентом НМФ меньше, что свидетельствует о необходимости использовать другие условия взаимодействия.

Для понимания этого явления провели анализ пробы воды по распределению компонентов меди и никеля по формам геохимической миграции (табл.). Исходные концентрации меди и никеля составляли 1.45 и 1.54 мг/л соответственно. Распределение компонентов меди составило 70 % катионов и коллоидных частиц, 23 % частиц с размером 0.45-5 мкм и 7 % комплексов с растворенным органическим веществом (РОВ) (рис.5а). Для никеля распределение составило 97, 1 и 2 % соответственно (рис.5б).

Распределение компонентов пробы воды из оз. Опытное по формам геохимической миграции

Компонент	Концентрация, мг/л				Компонент	Концентрация, мг/л			
	$\Sigma$	1	2	3		$\Sigma$	1	2	3
Ni	1.54	0.01	0.03	1.5	Cu	1.45	0.33	0.10	1.02

Примечания: 1 – частицы с размером 0.45-5 мкм, 2 – комплексы с РОВ; 3 – катионы и коллоидные частицы.

Данные модельного эксперимента по взаимодействию раствора сульфата меди термоактивированным сунгулитом сопоставлены с результатами очистки воды из оз. Опытное (рис.4, 75 сут.). На основе полученных данных можно сказать, что снижение концентрации меди в опытах НМФ доходит до уровня содержания комплексов с растворенным органическим веществом. Можно предположить, что минеральные примеси НМФ стабилизируют органические комплексы меди. Обнаруженное явление требует специального изучения.



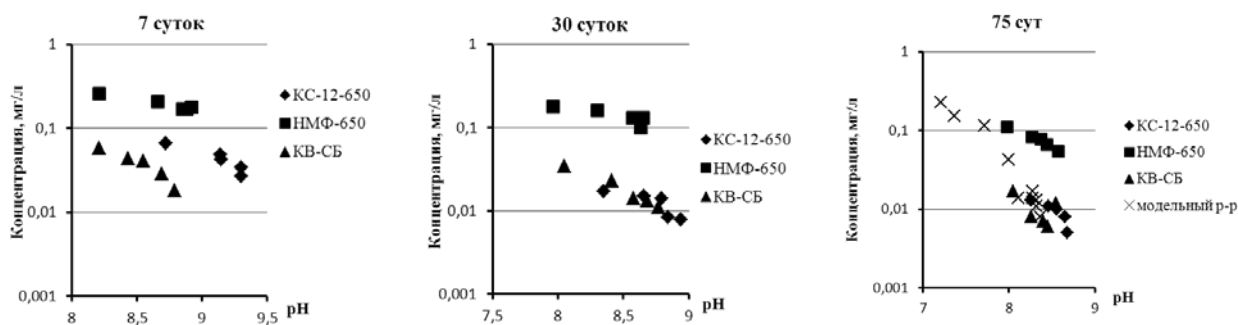


Рис.4. Зависимость концентрации меди от рН осаждения при различной продолжительности взаимодействия реагентов с пробой воды из оз. Опытное



Рис.5. Распределение компонентов проб воды из оз. Опытное по формам геохимической миграции меди (а) и никеля (б):

1 – частицы размером 0.45-5 мкм; 2 – комплексы с РОВ; 3 – катионы и коллоидные частицы

Таким образом, полученные данные говорят о перспективе применения реагентов, таких как КС, НМФ и КВ, для очистки природно-антропогенных водных источников. Применение вермикулит-сунгулитовых отходов добычи флогопита для указанных целей позволит не только изменить в лучшую сторону экологическое состояние водоемов, но будет способствовать и утилизации отходов ООО «Ковдорслюда».

## Литература

1. Meunier N, Blais J.-Fr., Tyagi R. D. Selection of a natural sorbent to remove toxic metals from acidic leachate produced during soil decontamination // ELSEVIER. 2002. 67. P. 19-30.
2. Терещенко С. В., Алексеева С. А. Информационный отчет о результатах поисковых исследований по обогащению сунгулитсодержащих отходов добычи ООО «Ковдорслюда» по договору о научном сотрудничестве между ГоИ и ИХТРЭМС от 1 апреля 2013 г. Апатиты, 2013.
3. Направления комплексного использования отходов добычи флогопита / С. В. Терещенко [и др.] // Экологическая стратегия развития горнодобывающей отрасли – формирование нового мировоззрения в освоении природных ресурсов: сб. докл. Всерос. науч.-техн. конф. с участием иностранных специалистов (13-15 октября 2014 г.): в 2 т. / Рос. акад. наук, Горн. ин-т Кольского науч. центра РАН. Апатиты; СПб.: Реноме, 2014. Т. 1. С. 272-279.
4. Влияние климатических, гидрологических и геоморфических условий на формирование химического состава водных объектов, расположенных в импактной зоне медно-никелевого комбината в условиях Субарктики / С. В. Дрогобужская [и др.] // Охрана окружающей среды от негативного воздействия хозяйственной деятельности: монография / под ред. Д. В. Елисеева. Новосибирск: СибАК, 2015. 260 с.
5. Применение магнезиально-силикатного реагента для очистки от тяжелых металлов природно-антропогенных водных источников, расположенных в зоне воздействия ОАО «Кольская ГМК» (площадка Мончегорск) / И. П. Кременецкая [и др.] // Цв. металлы. М.: Руда и металлы, 2012. № 7. С. 35-40.

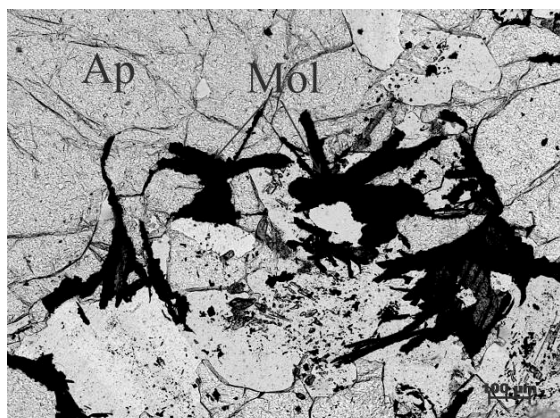
## МОЛИБДЕН В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДОТОКАХ ХИБИНСКОГО МАССИВА

В условиях значительного антропогенного воздействия горнорудной промышленности Мурманской обл. наиболее заметные техногенные нагрузки испытывают водные экосистемы. При отработке месторождений в процессе функционирования горнорудных предприятий формируются огромные потоки загрязненных стоков, попадающих в природные водоемы и на рельеф местности и содержащих тяжелые и цветные металлы, которые легко мигрируют в окружающей среде. Для действующего горно-обогатительного комплекса в районе Хибинского массива особенно актуален вопрос очистки сточных вод от молибдена, поскольку в природных водах, приуроченных к районам разработки месторождений апатит-нефелиновых руд, обнаружено присутствие молибдена в количествах, значительно превышающих ПДК для рыбохозяйственных водоемов. Это объясняется выщелачиванием молибдена из молибденита в зонах гипергенеза в процессе отработки апатит-нефелиновых месторождений и хранения вскрышных пород.

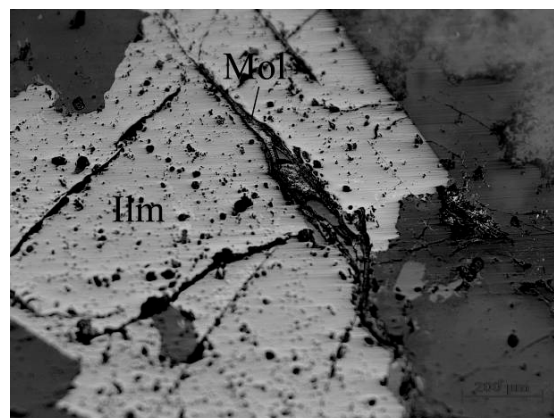
Рудопроявления молибденита в районе Хибинского массива весьма распространены. В большинстве случаев молибденит встречается с минералами миаскитовой ассоциации, сформировавшимися при альбитизации нефелиновых сиенитов (хибинитов) [1]. К данному этапу развития Хибин относится и внедрение эгириин-альбитовых жил, с которыми также бывают связаны повышенные содержания молибденита [2]. Несмотря на широкое распространение молибденита, рудопроявления в основном не имеют промышленного значения. Из всех проявлений молибденита лишь в районе г. Тахтарвумчорр и Ласточкино Гнездо они были признаны промышленно значимыми.

На основании информации о молибденитовом оруденении в районе функционирования предприятия АО «Апатит» были отобраны пробы на РФА на следующих участках (рис.1, 2):

- на южном склоне г. Тахтарвумчорр (трахитоидные хибиниты), здесь также были взяты образцы на шлифы и аншлифы;
- на восточном отроге г. Кукисвумчорр (канкринито-эгирино-микроклиновое жила в уртигах и альбитизированных участках пегматитов).



а



б

Рис.1. Молибденит в трещинах апатита (а), ильменита (б), на границе зерен нерудных минералов (в), эгириин-молибденитовый агрегат в интерстиции нерудных минералов (г)

Петрографические исследования отобранных для эксперимента образцов показали, что волокнистые и мелкочешуйчатые зерна (0.11 мм) молибденита образуют скопления в трещинах апатита (рис.1а) и ильменита (рис.1б), в промежутках на границах зерен нерудных минералов (рис.2а), в том числе в параллельно-волокнистых агрегатах с эгирином (рис.2б). Для участков с повышенным содержанием эгирина характерны тонкие срастания молибденита с графитом. Общее содержание молибденита в шлифах исходных образцов колеблется от 3 до 5 %.

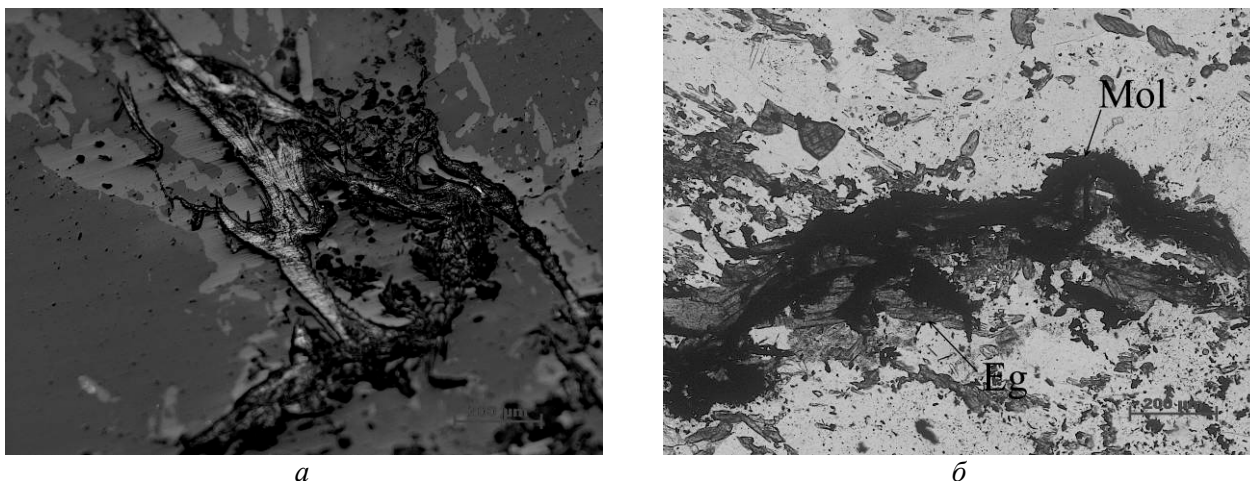
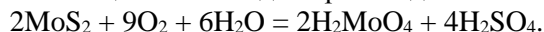


Рис. 1. Молибденит на границе зерен нерудных минералов (а), эгирин-молибденитовый агрегат в интерстиции нерудных минералов (б)

Для выявления влияния вещественного состава молибденосодержащих руд на характер процессов выщелачивания молибденита был проанализирован ряд ассоциированных с молибденитом минералов по их относительной устойчивости к процессам выветривания по классификации Н. В. Логвиненко [3, 4]. Неустойчивыми к выветриванию являются нефелин и, в меньшей степени, апатит.

Хотя молибденит считается устойчивым сульфидом по отношению к кислым и щелочным растворителям, в природных условиях при длительном воздействии воды и кислорода воздуха он окисляется и может интенсивно мигрировать с образованием вторичных минералов. Основные механизмы выщелачивания молибдена из молибденита – это окисление, гидролиз и щелочное растворение. В нейтральных и слабощелочных водах преобладает механизм окисления:



Процессы выщелачивания интенсифицируются при снятии горного давления и уменьшении стерических препятствий, что происходит в процессе отработки апатит-нефелиновых месторождений. Для изучения процесса выщелачивания молибдена из трахитоидных хибинитов г. Тахтарвумчорр был проведен эксперимент при различных значениях рН исходного раствора – 3, 6, 8, 11. Эксперименты проводили в статическом режиме при подогреве и постоянном перемешивании промывного раствора с использованием перемешивающего устройства ПЭ-641Т с возможностью подогрева до температуры 80 °С и частотой вращения 250 об/мин.

На основе результатов экспериментов (рис. 2–3) можно сделать следующие выводы:

- наиболее интенсивно процессы выщелачивания молибденита происходят в щелочной среде, причем с увеличением щелочности усиливается вынос молибдена в контактный раствор;
- в процессе выщелачивания наблюдается подкисление щелочного раствора и подщелачивание кислого;
- обнаруживается корреляция между изменением рН и скоростью выщелачивания молибденита, при уменьшении скорости изменения рН замедляется процесс выщелачивания;
- наименьшие концентрации фиксируются в кислой среде, наибольшие – в щелочной, в нейтральной и слабощелочной среде после окончания эксперимента (21 сут.) концентрация молибдена в контактном растворе примерно в 50 раз меньше, чем в щелочной, и в 9 раз больше, чем в кислой;
- в щелочной среде интенсивный вынос молибдена наблюдается до 14 сут., затем процесс резко замедляется, в кислой, нейтральной и слабощелочной, наоборот, интенсивность выноса в контактный раствор увеличивается после 14 сут.

В условиях, реализуемых на действующих рудниках АО «Апатит», где рН среды является слабощелочным, например для подземных вод Объединенного Кировского рудника рН составляет 8.2-9.9, выщелачивание молибденита происходит с преобладанием механизма окисления и сопровождается постоянным выносом молибдена в подземные воды.

Программой гидрохимической съемки 2014 г. были определены точки отбора проб, охватывающие не только территорию влияния производственной деятельности АО «Апатит», но и объекты, участвующие в формировании водных систем за пределами этой территории.

Район Объединенного Кировского рудника и обогатительных фабрик (АНОФ-2 и АНОФ-3):

- поверхностные воды: губа Белая оз. Имандра, озера Большой и Малый Вудъявр, Сейдозеро; реки Белая, Жемчужная, Малая Белая, Кунийок, Поачвумйок, Вудъяврйок, верховье р. Саамка, Гакмана, Юкспорйок, Подъемная, Черная; руч. Прозрачный;
- хвостохранилища АНОФ-2 и АНОФ-3 с прилегающими водотоками;
- наблюдательные скважины зон грунтовых и подземных вод.

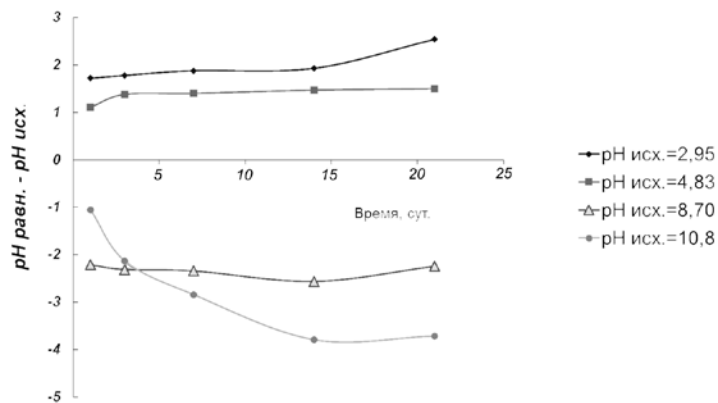


Рис.2. Изменение pH контактного раствора в процессе выщелачивания трахитоидных хибинитов

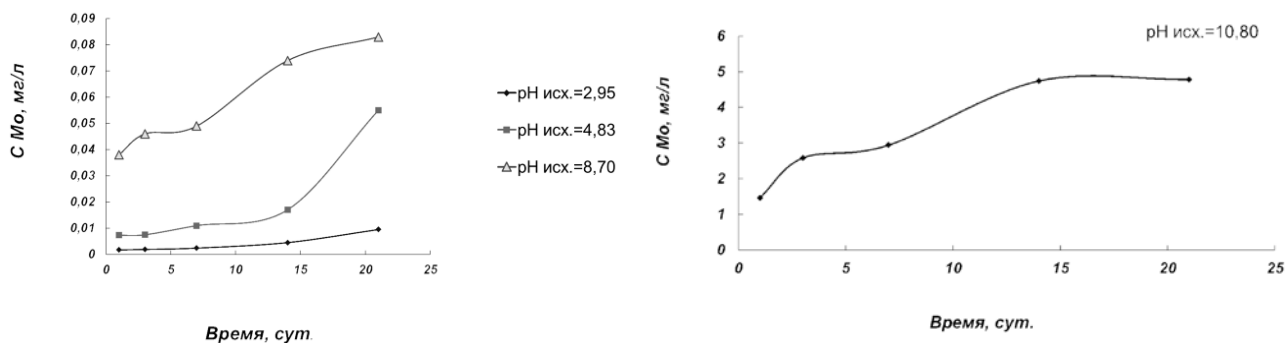


Рис.3. Кинетика извлечения молибдена из трахитоидных хибинитов

Район Восточного рудника, Коашвинского и Ньюкпахкского карьеров:

- поверхностные воды: оз. Китчепакх, р. Вуоннемйок, притоки р. Вуоннемйок – временные водотоки (ручьи Буровой, Флибустьерка, Бригантинка, Коашвайок);
- наблюдательные скважины зон грунтовых и подземных вод.

Молибден в пробах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией в ОАО «Кольский геологический информационно-лабораторный центр», аналитическая процедура соответствовала ПНДФ 14.1:2:3:4.140-98.

Наибольшие концентрации молибдена обнаружены в подземных водах и в поверхностных водотоках, связанных с поступлением рудничных и грунтовых вод. Концентрации молибдена в почвенных и талых водах значительно ниже, чем в подземных водах, процесс частичного вымывания его из почв под действием паводковых вод и атмосферных осадков не оказывает значительного влияния на качество поверхностных водотоков.

Значительный уровень техногенной нагрузки испытывает оз. Большой Вудъявр из-за поступления в него вод рек Саамка и Юкспорйок, самыми загрязненными составляющими стока которых являются рудничные воды. Техногенных аномалий молибдена в снеговом покрове и почвах на обследованной территории не обнаружено.

Содержание молибдена в общей системе водопользования является результатом сложного взаимодействия производственных и природных факторов, каждый из которых имеет преобладающее значение в различное время года. В зимние месяцы его концентрация растет в большей степени за счет поступления подземных вод, в весенние – за счет его смыва в пик половодья из грунтовых

горизонтов. Изменение содержания молибдена в подземных водопритоках зависит от минералогического состава добываемых апатит-нефелиновых руд.

В районе производственной деятельности АНОФ-2 и АНОФ-3 концентрация молибдена определяется фильтрацией воды в бортах хвостохранилищ в допаводковый период и смешением водопритоков подземных вод, когда увеличивается их поступление, с водами хвостохранилищ из грунтовых горизонтов.

На Восточном руднике основным источником поступления молибдена в поверхностные водотоки являются воды Коашвинского и Ньюкпахкского карьеров и частично воды Центрального рудника, поступающие через ручей Буровой.

Система водопользования Кировского, Центрального и Расвумчоррского рудников характеризуется значительным количеством формирующих водотоков с различной степенью загрязненности и заметным разнообразием геохимического фона подстилающих пород и процессов дренирования грунтовых горизонтов гидрологической сетью.

Большинство водотоков, образующихся на горных склонах Хибинского массива, в том числе в пределах промышленных площадок и в непосредственной близости к ним, не загрязнены молибденом или загрязнены в небольшой степени (1-3 ПДК).

Большие объемы подземных вод при обработке месторождений оказывают определяющее влияние на загрязнение поверхностных водотоков, которое происходит вследствие интенсификации естественных процессов выхода молибдена на фоне разрушающих техногенных воздействий на рудные тела при обработке месторождений. Рост концентраций за счет атмосферных осадков, имеющих кислую реакцию, не столь заметен и идет в паводковый период или в период сильных ливней.

Наиболее предпочтительным подходом для глубокой очистки промышленных стоков от молибдена в районе функционирования горнопромышленного комплекса – с учетом объемов загрязненных стоков, сложного состава примесей, их количества и дисперсности – является использование сорбционно-активных геохимических барьеров, применение которых позволяет отказаться от строительства сложных очистных сооружений и проведения других дорогостоящих природоохранных мероприятий.

## **Литература**

1. Костылева-Лабунцова Е. Е., Чухров Ф. В. Минералогия Хибинского массива: в 2 т. М.: Наука, 1978. Т. 1. 233 с.
2. Хибинский щелочной массив / С. И. Зак [и др.]. Л.: Недра, 1972. 175 с.
3. Кашик С. А., Мазилов В. Н. Физико-химические модели новейших процессов выветривания. Новосибирск: Наука, 1987. 159 с.
4. Логвиненко Н. В. Петрография осадочных пород. М.: Высш. шк., 1967. 416 с.

***В. В. Нелубова, М. Рыкунова, М. И. Василенко, В. В. Строкова, Э. К. Калатози***

*Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, Белгород*

*E-mail: nelubova@list.ru*

## **К ВОПРОСУ РАЗРАБОТКИ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ С ПОЗИЦИИ БЕЗОПАСНОСТИ ЭКОСИСТЕМЫ**

Резкое возрастание потребительских нужд населения является одной из самых масштабных проблем современности. Это порождает повышение объемов производства и, как следствие, увеличение выброса промышленных отходов, что, в свою очередь, нарушает экосистемное равновесие, восстановить которое естественным образом не представляется возможным. Изменение климатических условий на урбанизированных территориях приводит к развитию различных видов мутагенных микроорганизмов, в том числе грибов и плесени.

Доминирующими и наиболее опасными из культур плесневых грибов являются грибы родов *Penicillium*, так как образуют споры круглогодично, и *Aspergillus*, в связи с содержанием афлатоксина –

высокотоксичного яда, который способен спровоцировать рак печени. К настоящему времени учеными открыто и изучено около 200 тыс. видов плесневых грибов, из которых примерно 20 тыс. обитают в жилых помещениях, вызывая грибковые поражения кожи (микозы), отравления, ринит, бронхит и болезни легких, болезни печени и желудочно-кишечного тракта, тяжелые формы аллергии.

Отличительная черта микобиоты жилых помещений – наличие ксерофильных видов, таких как *A. penicilloides*, *Wallemia sebi*, *Aspergillus repens* [1, 2]. Кроме того, микробиологические вредители служат активными разрушителями строительных материалов, так как в процессе жизнедеятельности они выделяют на поверхность материала органические кислоты, способные образовывать легкорастворимые соли. Помимо органических кислот большую роль в разрушающем процессе играют выделяемые грибами ферменты, среди которых наиболее опасными являются лиазы, оксидоредуктазы и гидролазы. Важно отметить, что гидролазы катализируют реакции расщепления из сложных в более простые соединения в результате гидратации. Данный процесс способствует протеканию физико-механических процессов, которые, в свою очередь, ведут не только к развитию инфекционных заболеваний, но и к снижению эксплуатационного периода конструкций и сооружений, а также к ухудшению их эстетических свойств [3-5].

Все вышеперечисленные факторы определяют необходимость борьбы с агентами биокоррозии. В настоящее время наиболее распространенной превентивной мерой для борьбы с плесневыми грибами является применение биоцидов.

Биоциды – это особый класс веществ, содержащих один или более активный ингредиент, предназначенный для нейтрализации жизнедеятельности плесневых микроорганизмов посредством химической реакции. Благодаря простоте применения биоциды широко используются при антисептической обработке как жилых, так и общественных зданий. В настоящий момент разработано большое количество составов биоцидов, что позволяет применять их на различных материалах и в разнообразных климатических условиях. В свою очередь, все биоцидные препараты можно подразделить в зависимости от содержания в них фунгицидных соединений:

- полигуанидины (ПАГ);
- сильные окислители (перманганат калия, перекись водорода);
- четвертичные аммониевые соединения (ЧАС);
- поликатионы;
- фенолы;
- хлорсодержащие;
- производные нафтохинонов;
- глиоксаль;
- альдегиды;
- финилпроизводные;
- цианпроизводные;
- хлоргексидин;
- растительного происхождения (азадирахтины, масло семян).

Сам механизм воздействия биоцида на клетки микроорганизмов довольно прост: вначале происходит адсорбция молекулы биоцида на поверхности клетки, затем сорбированная молекула диффундирует, после чего она связывается с цитоплазматической мембраной и происходит ее деструкция с последующим выделением из клетки компонента цитоплазмы. Стоит отметить, что действие биоцидов зависит от их химического строения и строения клеточной стенки микроорганизмов, а наличие положительно-заряженных групп благоприятно влияет на способность биоцидных соединений связываться с мембранами, так как в естественных условиях микробные клетки обладают общим отрицательным зарядом.

Авторами [6] было выявлено, что ПАГи являются эффективнее других низкомолекулярных катионных ПАВ и имеют более высокую биоцидную активность за счет полярных гуанидиновых группировок с системой осуществления метаболизма полимерного соединения, однако токсичность их не так низка. ЧАСы способны вызывать денатурацию белка и нарушать целостность клеточных мембран. К сожалению, микроорганизмы имеют хорошую способность к быстрой адаптации, поэтому существует постоянная необходимость в поиске принципиально новых экологически безопасных препаратов

с пролонгированным фунгицидным действием. Большое количество крупных фармацевтических и химических корпораций, патентов свидетельствует о перспективности в сфере биоцидных добавок.

Однако, несмотря на ряд преимуществ, существуют определенные риски, связанные с использованием биоцидов. Следует отметить, что действие активного биоцидного компонента не избирательно, поэтому в ходе реакции биоцидной атаке подвергаются не только микровредители, но и макроорганические клетки, не имеющие отношения к возбудителям разрушительных процессов. Соответственно, биоциды могут представлять экотоксическую угрозу окружающей среде. Если же рассматривать негативное воздействие активных компонентов на примере строительной отрасли, можно отметить возрастающий риск ингаляционного отравления людей, находящихся в зараженном помещении. Для осуществления контроля уровня токсичности биоцидов была издана директива Европейского совета «О биоцидах», представляющая собой перечень активных веществ с указанными для них предельно допустимыми концентрациями, а также возможными рисками, возникающими при их использовании. В этом документе регламентированы такие свойства биоцидов, как канцерогенность, мутагенность, токсичность. Несмотря на это, рынок биоцидных препаратов постоянно растет. Только за период с 1995 по 2005 гг., по данным Research and Markets, объем производства биоцидов возрос на 40 % [7]. В условиях такого интенсивного развития становится все труднее осуществлять контроль за воздействием активных веществ на окружающую среду. Также необходимость снижения экономических затрат на дезинфекцию поверхностей требует создания материала с пролонгированными фунгицидными свойствами, полученного путем введения активного компонента в состав вяжущего.

Таким образом, влияние биоцида на экопозитивность полученного продукта является актуальным. Химизация бетона, в свою очередь, должна обеспечивать полную безопасность как для человека, так и для окружающей среды в целом, при этом сохранить неустойчивость по отношению к агентам биокоррозии. В условиях функционирования системы *материал – человек – среда обитания* данные строительные композиты обязаны обеспечить комфортные условия для улучшения качества жизни населения. Здоровье человека напрямую зависит от экологической безопасности объектов строительства, решение негативных воздействий эксплуатируемых зданий и сооружений путем введения биоцидных соединений на начальных этапах проектирования строительных материалов позволит защитить человека от реальных или потенциально опасных ситуаций при сохранении окружающей среды.

*Работа выполнена в рамках реализации Программы стратегического развития Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова.*

## **Литература**

1. Кононенко В. А., Городецкий С. А., Пичугин А. П. Оценка химической стойкости полов животноводческих помещений // Компьютерное материаловедение и прогрессивные технологии: материалы междунар. семинара по моделированию и оптимизации композитов. Одесса, 2008. С. 187-188.
2. Свергузова С. В., Гончарова Е. Н., Буракова Ю. В. Исследование процесса биокоррозии строительных материалов методом математического планирования эксперимента // Строительные материалы. 2001. № 1. С. 34-35.
3. Повреждения строительных материалов плесневыми грибами / Л. Ю. Огрель [и др.] // Экология и промышленность. 2000. № 4. С. 39.
4. Биостойкость минеральных наполнителей строительных композиционных материалов / Л. Ю. Огрель [и др.] // Строительные материалы. 2007. № 8. С. 74-80.
5. Кабанова Л. В., Кузнецова Н. В. Защита от биоповреждений строительных материалов на цементной и гипсовой основе препаратами нового поколения «ВЮ Z» // Сухие строительные смеси. 2012. № 2. С. 25-27.
6. Физико-механические свойства и биостойкость цементов, модифицированных серноокислым натрием, фтористым натрием и полигексаметиленглиуанидин стеаратом / В. Т. Ерофеев [и др.] // Известия ТулГУ. Технические науки. 2013. Вып. 7, ч. 2. С. 292-309.
7. Соломатов В. И., Ерофеев В. Т., Смирнов В. Ф. Биологическое сопротивление материалов. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2001. С. 196.

## **ГРАНУЛОМЕТРИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВЯЖУЩИХ НА КРЕМНЕЗЕМИСТОМ СЫРЬЕ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА**

Современное строительство невозможно без эффективных материалов, которые способны выдерживать несущие нагрузки и сохранять свои свойства в течение длительного времени. При этом, с учетом повышения численности населения, остро стоит вопрос нехватки земельных пространств для строительства. В связи с этим возникает необходимость высотного строительства, что ставит новые требования к эксплуатационным характеристикам используемых материалов. Традиционные связующие зачастую не способны обеспечить проектируемые показатели прочности изделий на их основе. Практика использования доказала эффективность композиционных вяжущих, наиболее распространенные среди которых являются вяжущие низкой водопотребности (ВНВ), состоящие, как правило, из цемента, кремнеземсодержащего компонента и пластифицирующих добавок или модификаторов. В этом случае в качестве кремнеземистого сырья выступают породы как силикатного, так и алюмосиликатного состава, основным критерием выбора которых служит территориальная доступность.

Ранее выполненными работами была обоснована возможность использовать знания о фазовой и размерной гетерогенности сырья, применяемого в качестве компонента комплексных связующих, для ранжирования по степени эффективности их применения и прогнозирования свойств конечных материалов [1-4]. На основании полученных данных предложены составы композиционных вяжущих с применением местного кварцсодержащего сырья силикатного и алюмосиликатного состава.

Одной из важных характеристик является гранулометрический состав вяжущего: он оказывает существенное влияние на водопотребность, кинетику набора прочности и активность вяжущих.

Для изучения особенностей гранулометрического состава композиционные вяжущие получали путем совместного помола цемента кремнеземистых добавок (песок Эсского месторождения и отсеv дробления кварцитопесчаника (КВП)) в различном количественном соотношении до удельной поверхности 550 м<sup>2</sup>/кг (рис.). В качестве пластифицирующего компонента при получении ВНВ использовали суперпластификатор Полипласт СП-1, преимуществами которого являются невысокая стоимость, отечественное производство и широкая география применения добавки, в том числе в северных районах.

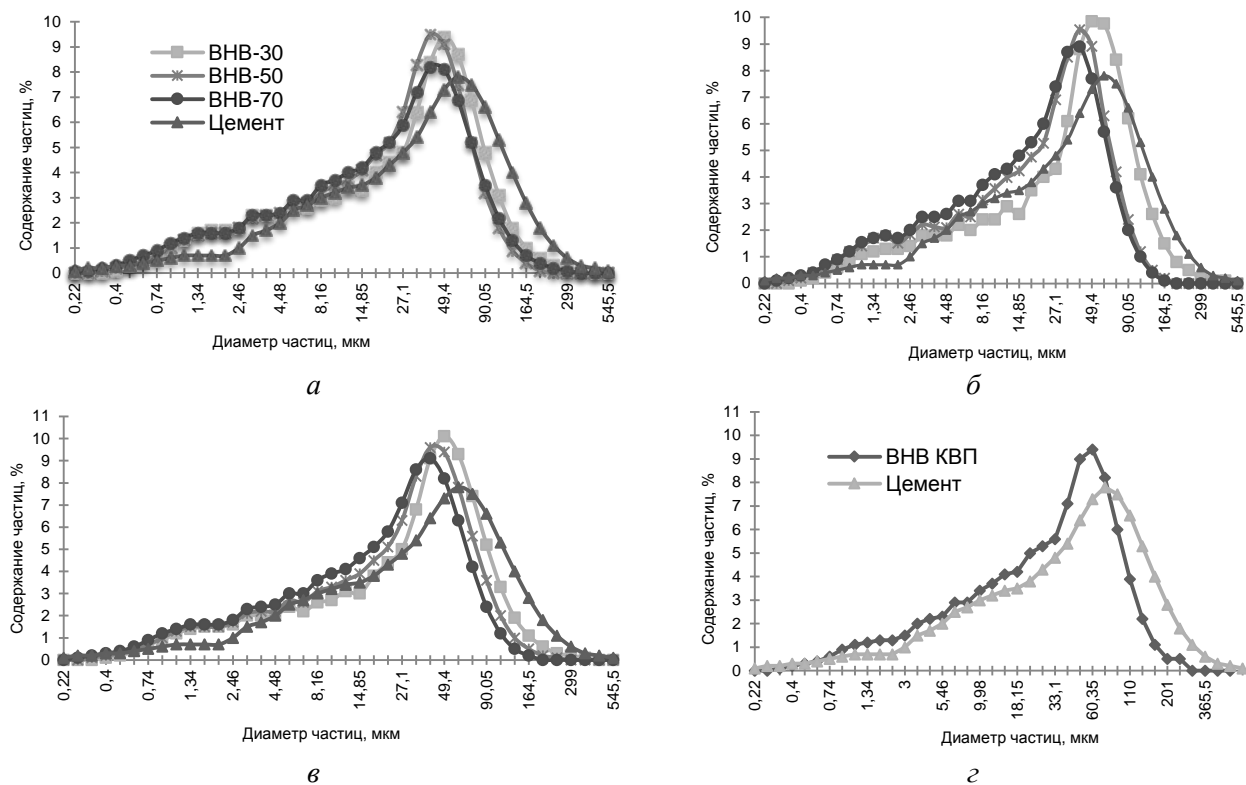
Анализ результатов сравнения гранулометрического состава вяжущих с одинаковой удельной поверхностью при разном содержании кремнеземного компонента показал, что характер развития кривых схож (рис.). Стоит отметить, что независимо от вида применяемого кремнеземсодержащего сырья имеется один четко выраженный пик в интервале размера частиц 40.5-60.4 мкм, что в 2.5 раза ниже по сравнению с классическим цементом. При переходе от ВНВ-30 к ВНВ-70 заметно равномерное увеличение распределения частиц в сторону меньших значений их размеров. Увеличение содержания пластифицирующей добавки от 0.5 до 0.7 % при помоле вяжущего не повышает размолоспособность, о чем свидетельствует незначительное смещение распределения в сторону крупных частиц.

Использование метаморфогенного сырья (кварцитопесчаника) позволяет, с одной стороны, существенно сократить время помола вяжущего, а с другой – сократить долю клинкерной составляющей в общем объеме связующего.

Таким образом, в работе показано, что гранулометрия вяжущих при условии равенства марки и удельной поверхности практически не зависит от вида и состава кремнеземсодержащего компонента, входящего в его состав. Это объясняется тем, что кремнеземистая составляющая композиционных вяжущих состоит преимущественно из кварца с твердостью по шкале Мооса, равной 7. По этой причине измельчение материалов происходит по одинаковому алгоритму. Однако генезис компонента существенно влияет на скорость измельчения, что в случае



метаморфогенного кварца обусловлено его природной подготовленностью (наличием примесей, включений, неоднородностей структуры). В связи с этим более целесообразным (с учетом экономического и энергического фактора) представляется использование пород метармофического генезиса для получения эффективных композиционных вяжущих.



Гранулометрия вяжущих в зависимости от состава и дозировки пластификатора, %:  
 а – 0.5; б – 0.6; в – 0.7; а-в – песок Эсского месторождения; г – кварцитопесчаник

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 14-43-08020.*

## Литература

1. Жерновский И. В., Строкова В. В. Вариативность фазовой и размерной гетерогенности сырья как фактор управления структурообразованием композитов // Научные технологии и инновации: сб. докладов Юбилейной междунар. науч.-практ. конф., посвященной 60-летию БГТУ им. В. Г. Шухова. Белгород: Изд-во БГТУ, 2014. С. 148-155.
2. Строкова В. В., Жерновский И. В., Фоменко Ю. В. О влиянии размерных параметров полиморфных кварца на его активность в композиционных вяжущих // Вестник Белгород. гос. технол. ун-та им. В. Г. Шухова. 2007. № 3. С. 72-73.
3. Структурные преобразования кварцевого сырья при механоактивации / И. В. Жерновский [и др.] // Строительные материалы. 2012. № 10. С. 56-58.
4. Влияние механоактивации на фазовую, размерную и реакционную вариативность кремнеземных компонентов композиционных вяжущих В. В. Нелюбова [и др.] // Региональная научно-техническая конференция по итогам конкурса ориентированных фундаментальных исследований по междисциплинарным темам, проводимого Российским Фондом фундаментальных исследований и Правительством Белгородской обл. (Белгород, 9-10 октября 2015 г.). 2015. С. 314-319.

## **К ВОПРОСУ ВЛИЯНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ВЯЖУЩЕГО**

Строительство, являясь одной из ключевых и наиболее динамично развивающихся отраслей промышленности, во многом определяет пути решения социальных, экономических и технических задач развития экономики России.

В настоящее время в Российской Федерации строительная отрасль является одной из крупнейших базовых отраслей хозяйства, обеспечивающей вклад в ВВП страны на уровне около 7 %. Для увеличения удельного веса отрасли в экономике страны требуются количественные и качественные преобразования, способствующие более эффективному решению задач наращивания объемов строительства жилья, реализации масштабных инфраструктурных проектов, открывающие возможности для развития промышленно-экономического потенциала государства в целом [1].

Важным условием достижения поставленных целей является повышение эффективности капитального строительства, в том числе и за счет внедрения инновационных технологий и материалов. Рост объемов малоэтажного и индивидуального строительства определяет необходимость совершенствования, разработки и внедрения новых материалов и технологий. Повышение комфортности жилья также подразумевает, что новые материалы и конструкции должны обладать улучшенными теплотехническими характеристиками.

Портландцемент, являясь изученным и наиболее часто применяемым вяжущим, доказал свою эффективность при производстве неавтоклавных ячеистых бетонов низкой плотности. Однако высокая энергоемкость технологии производства цемента обуславливает необходимость в разработке новых, альтернативных вяжущих, которые позволят снизить объемы производства цементной промышленности и улучшить эксплуатационные характеристики строительных материалов.

В ранее выполненных работах [2-4] была доказана перспективность и целесообразность разработки и применения наноструктурированных вяжущих веществ. Но для более эффективного их применения в качестве сырья для производства ячеистых бетонов существует потребность в повышении их физико-механических характеристик. Основным проблемным моментом данного вида вяжущих является длительный набор прочности. В технологии ячеистых бетонов важно обеспечить достаточные прочностные характеристики в начальные сроки твердения для получения оптимальной пористой структуры.

В работах, посвященных повышению эффективности пенобетонов неавтоклавного твердения [5-8], вопрос влияния компонентов и условий твердения пенобетонной смеси на прочностные характеристики материала рассмотрен в достаточно полном объеме. В диссертации Д. А. Киселева [9] приведена схема, отражающая влияние технологии, компонентов, условий твердения на стабильность структуры и свойств пенобетона.

В представленной работе было предложено совместное использование цемента и наноструктурированного вяжущего силикатного состава (НВ) для разработки составов неавтоклавных пенобетонов. Предполагается, что цемент в структуре ячеистого композита приведет к созданию каркаса, который обеспечит достаточную прочность в ранние сроки твердения и таким образом позволит сохранить первоначальную ячеистую структуру композита, а введение НВ в систему позволит снизить количество воды затворения и окажет положительный эффект на реологические характеристики.

В ходе исследования были изучены составы композиционного наноструктурированного вяжущего (КНВ), состоящего из наноструктурированного вяжущего силикатного состава и цемента марки ЦЕМ I42.5Н, концентрация которого варьировалась в различном соотношении.

Для всех составов с помощью прибора Вика, согласно ГОСТ 30744-2001, была определена нормальная густота. Результат эксперимента показал, что введение цемента увеличивает количество воды, требуемое для получения теста нормальной густоты.

При проектировании ячеистых бетонов плотность композита будет напрямую зависеть от прочности матрицы. В связи с этим для составов нормальной густоты были определены основные физико-механические характеристики. Цемент в системе способствует повышению прочности материала, при этом плотность системы уменьшилась.

Большое влияние на свойства получаемого материала оказывает скорость сушки вяжущего. Промежуток времени, за который вяжущее начинает схватываться и набирает расплывчатую прочность, должен быть как можно меньше. Это позволяет сохранить первоначальную ячеистую структуру.

Исследование влажности наноструктурированного вяжущего и кинетики сушки контрольных и разработанных составов проводились на электронном влагомере Sartorius MA35, предназначенном для определения содержания влаги в жидких, пастообразных и твердых веществах термогравиметрическим методом. Эксперимент проводился для контрольного состава и составов вяжущего при сохранении влажности системы. Его результат показал, что при замене части НВ цементом при сохранении водо-твердого отношения наблюдается незначительное ускорение сушки материала.

Полученные данные подтверждают целесообразность работы. Сокращение времени сушки и повышение прочности матрицы позволят получить эффективные композиты, в которых замена части цемента приведет к снижению их стоимости.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 14-43-08020.*

### **Литература**

1. Проект Стратегии инновационного развития строительной отрасли до 2020 года. URL: <http://dokipedia.ru/document/5215943>
2. Павленко Н. В. Пенобетон на основе наноструктурированного вяжущего: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Павленко Наталья Викторовна. Белгород, 2009. 200 с.
3. Эффективность применения наноструктурированного вяжущего при получении ячеистых композитов / Н. В. Павленко [и др.] // Строительные материалы. 2012. № 6. С. 12-13.
4. Строкова В. В., Павленко Н. В., Капуста М. Н. Принципы получения ячеистых фибробетонов с применением наноструктурированного вяжущего // Academia. Архитектура и строительство. М., 2013. № 3. С. 114-117.
5. Шахова Л. Д. Технология пенобетона. Теория и практика: монография. М.: Изд-во Ассоциации строит. вузов, 2010. 248 с.
6. Рахимбаев Ш. М., Аниканова Т. А. Теоретические аспекты улучшения теплотехнических характеристик пористых систем // Строительные материалы. 2007. № 4. С. 26-28.
7. Повышение эффективности производства пенобетонов неавтоклавного твердения / И. Ф. Шлегель [и др.] // Строительные материалы. 2008. № 1. С. 24-25.
8. Рахимбаев Ш. М., Аниканова Т. В. Пенобетонные смеси с ускоренными сроками схватывания // Вестник Белгород. гос. технол. ун-та им. В. Г. Шухова. 2012. № 1. С. 15-17.
9. Киселев Д. А. Пенобетон для ограждающих конструкций с повышенной стабильностью параметров качества: дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / Киселев Дмитрий Александрович. Томск, 2005. 253 с.

***А. И. Новиков, С. В. Дрогобужская***

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

*E-mail: 9537519571@mail.ru*

### **АНАЛИЗ ГЕРМАНИЕВЫХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ЛАЗЕРНЫМ ПРОБООТБОРОМ**

Германиевые стекла нашли широкое применение в оптике. Такие устройства используются в системах пассивного тепловидения и инфракрасного наведения, приборах ночного видения, противопожарных системах. Создание функциональных материалов на основе легированных германиевых стекол часто диктует необходимость их локального анализа для оценки распределения элементов в образце.

Основная цель данной работы – выбор условий локального анализа германиевых стекол и изучение распределения элементов от края образца к его центру. В таблице приведен усредненный состав основы, из которой получали функциональные материалы.

Состав германиевых стекол по данным химического анализа основы

Элемент (оксид)	SiO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
% мол.	20.0	43.7	4.2	16.7	8.8	6.6
% мас.	15.0	56.9	5.3	14.5	3.3	5.1

Лазерный пробоотбор в сочетании с масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (ЛА ИСП МС) позволяет проводить локальное многоэлементное определение с низкими пределами обнаружения. Процесс испарения анализируемого объекта с помощью лазера носит достаточно индивидуальный характер, поэтому возникает необходимость оптимизации условий испарения [1-3]. При взаимодействии наносекундного лазерного излучения с твердофазными материалами происходит три основных процесса – нагревание, плавление и испарение анализируемой пробы, частичная или полная ионизация вещества. Протекание основных процессов может сопровождаться выбрасыванием расплавленного материала на прилегающую к зоне воздействия лазера поверхность. При этом могут образовываться так называемые «наплывы» непосредственно у краев кратера, в результате действия ударной волны лазера и возникновения температурного градиента возможно образование микротрещин, поверхностных дефектов и повреждение прилегающей структуры материала (рис.1). Протекание данных процессов негативно влияет на результаты анализа и зависит от мощности и частоты импульсов, скорости сканирования и свойств поверхности.

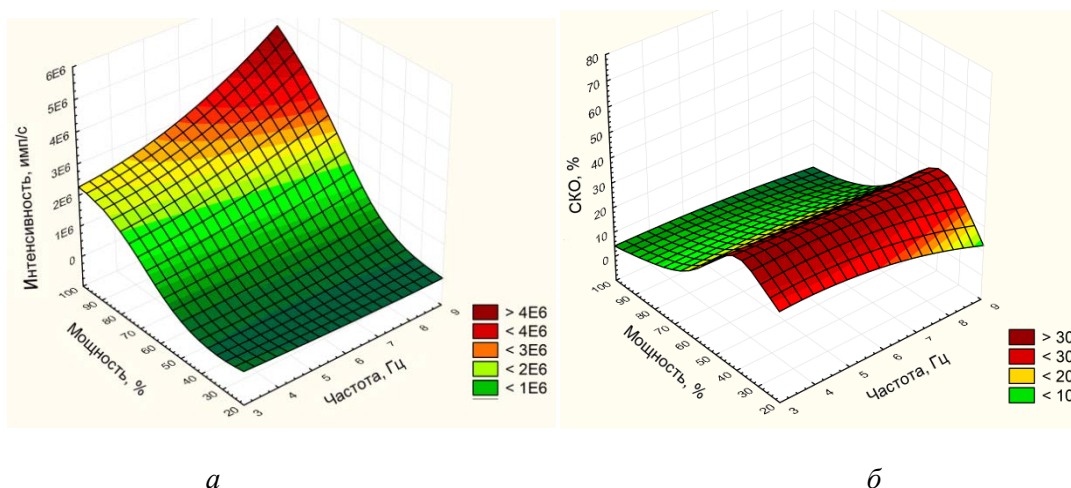


Рис.1. Интенсивность (а) и относительное среднеквадратичное отклонение (б) на примере <sup>73</sup>Ge

В данной работе использовали установку UP-266 MACRO (New Wave Research), лазер на основе алюмоиттриевого граната YAG:Nd, длина волны излучения – 266 нм, энергия в импульсе – до 20 Дж/см<sup>2</sup>, частота повторения импульсов – 1-10 Гц, диаметр пятна абляции – 20-780 мкм, длительность импульса – 4 нс, пробоподающий поток аргона – 0.9 л/мин. Элементный анализ проводили на масс-спектрометре ELAN 9000 DRC-е. Для градуировки прибора использовали силикатный образец NIST SRM 612 (National Institute of Standards and Technology, USA). Форму кратеров испарения и размер прожига исследовали с применением микроскопа LEICA OM 2500 P с камерой LEICA DFC 290.

Для решения основной задачи проведен выбор оптимальных условий работы лазерной установки для равномерного испарения исследуемого объекта и подходящего способа воздействия лазера (анализ в точке или при сканировании в линию). В ходе работы проводили исследование влияния параметров лазерного излучения на процесс испарения германиевого стекла, для чего варьировали частоту повторения (3, 5, 7, 9 Гц) и мощность (20-100 %) лазерных импульсов. Измерения проводили на массовых числах 7 (Li), 23 (Na), 27 (Al), 28 (Si), 72 и 73 (Ge). По результатам проведенного элементного анализа были построены графики, отражающие экспериментальные значения интенсивностей и СКО (относительных среднеквадратических отклонений). На рис.1 приведены

полученные зависимости для  $^{73}\text{Ge}$ . При выборе соответствующих параметров следует руководствоваться тем, что необходимо обеспечить достаточную интенсивность аналитического сигнала с наименьшим значением СКО (среднеквадратичного отклонения). На основе рис.1 сделан вывод о том, что предпочтительными параметрами лазерного импульса являются частота 7-9 Hz и мощность 70-100 %. Однако внешний вид кратеров также играет немаловажную роль. При частоте 9 Гц кратеры получались неровными, с рваными краями, в то время как с частотой 7 Гц и мощностью 70-80 % они более правильной формы (рис.2).

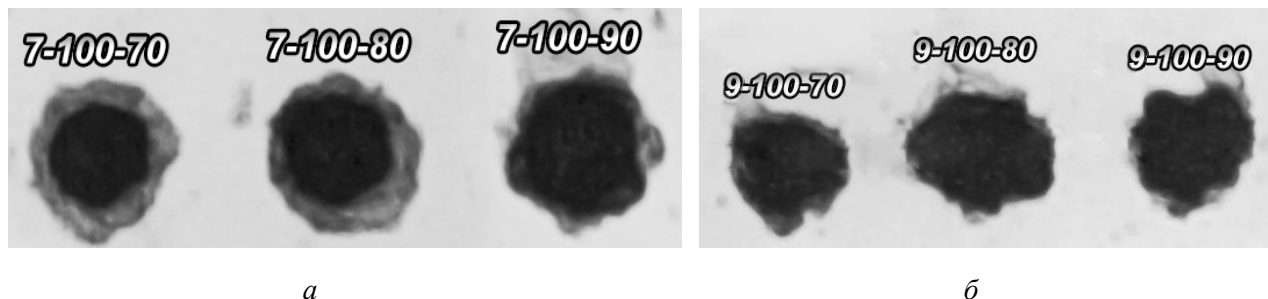


Рис.2. Изображения полученных кратеров с размером фокального пятна 100 мкм при частоте 7 Hz (а) и 9 Hz (б) и мощности излучения 70-90 %

Далее следовал выбор способа сканирования. В нашем распоряжении было два образца размером 7×7 мм и толщиной около 1 мм с предполагаемым разным градиентом концентраций определяемых элементов (далее образец 1 и образец 2). Опробовано сканирование в линию и анализ в точке с шагом 50 и 100 мкм и размером фокального пятна 35 и 70 мкм соответственно. Анализ проводили, двигаясь перпендикулярно относительно края объекта исследования (рис.3) или по диагонали (рис.6). На рис.3 приведены графики зависимости концентрации натрия и лития (массовая доля в пересчете на элемент) от расстояния (от края пластины), построенные на основе результатов, полученных при точечном пробоотборе с шагом 100 мкм при диаметре кратера 70 мкм и шагом 50 мкм при диаметре кратера 35 мкм. Для сокращения расстояния между кратерами был опробован анализ в точку с шагом 100 мкм под углом 30°, что позволило существенно снизить шаг относительно края пластины (рис.4).

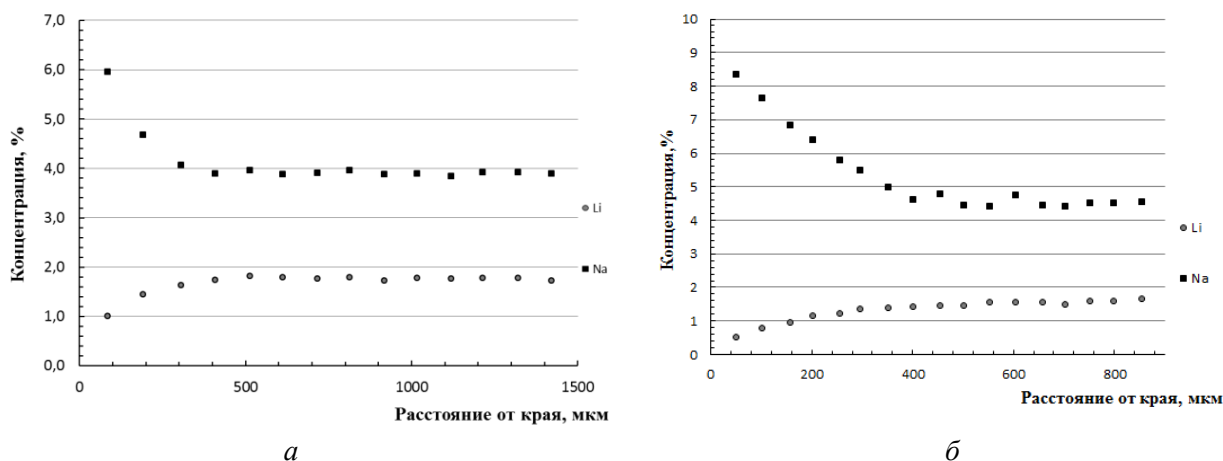
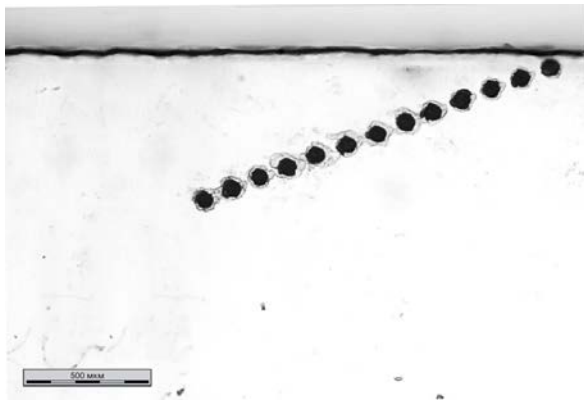
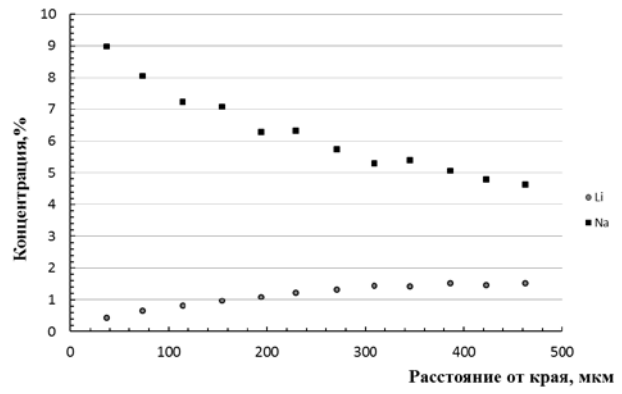


Рис.3. Изменения концентрации лития и натрия, результаты получены при точечном пробоотборе с шагом 100 мкм образца 1 (а) и шагом 50 мкм образца 2 (б)

Для уточнения концентрации лития и натрия на краях образца и границы, где заканчивается изменение концентрации этих элементов, было предложено провести непрерывное сканирование по поверхности пластины. Данные представлены на рис.5. Зависимости, полученные при точечном пробоотборе и при сканировании в линию, хорошо согласуются между собой. Проведен также анализ градиента концентраций лития и натрия по диагонали исследуемых образцов, пример полученных результатов для образца 1 приведен на рис.6.

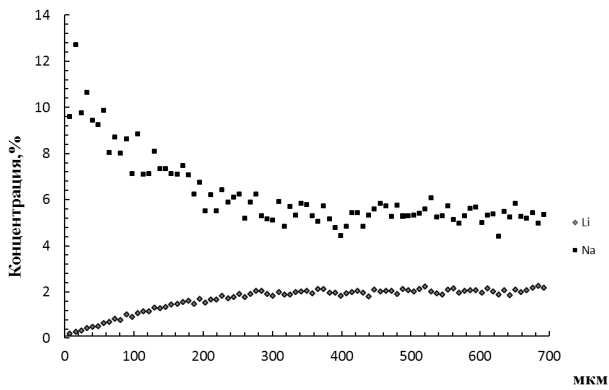


*a*

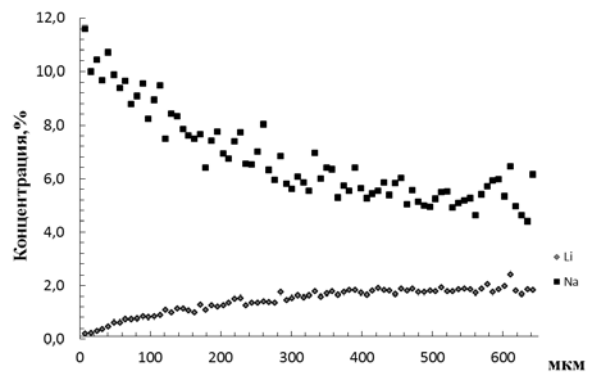


*б*

Рис 4. Изображения кратеров (*a*) и результаты (*б*), полученные при точечном пробоотборе с фокальным диаметром 70 мкм и шагом 100 мкм под углом 30° относительно края образца 2



*a*



*б*

Рис.5. Изменение концентрации Na и Li при непрерывном сканировании образцов 1 (*a*) и 2 (*б*)

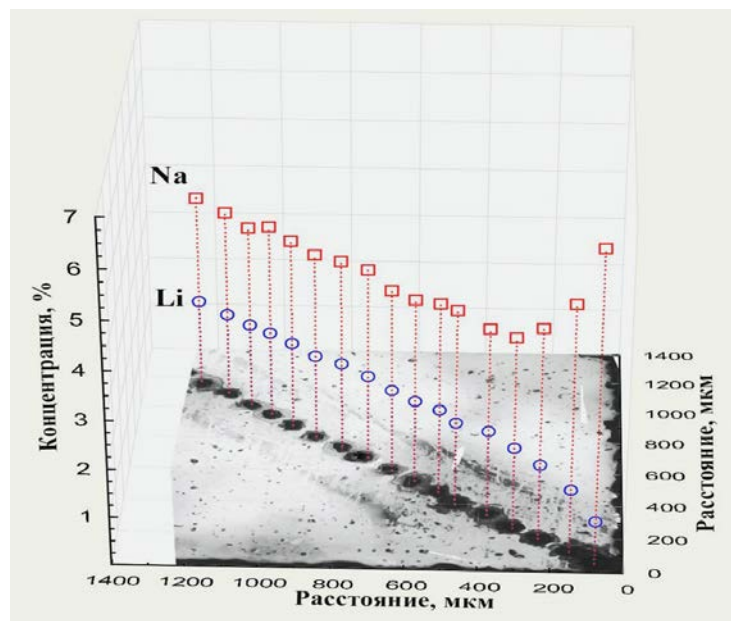


Рис.6. Изображение кратеров и результаты, полученные при анализе в точку с фокальным диаметром 70 мкм и шагом 100 мкм по диагонали из угла образца 1

В результате проделанной работы выбраны и успешно применены оптимальные настройки лазерной установки для анализа германиевых стекол, изучен и визуально представлен градиент концентраций Li и Na в исследуемых образцах. Для решения подобных задач рекомендовано проводить точечный пробоотбор по линии под углом к краю пластины. Таким образом, проведенная методическая работа позволяет в дальнейшем проводить анализ подобных функциональных материалов.

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

## **Литература**

1. Direct analysis of solid samples by fs-LA-ICP-MS / В. Fernandez [et al.] // Trends in analytical chemistry. 2007. Vol. 26, No. 10. P. 951-966.
2. Laser ablation in analytical Chemistry / R. E. Russo [et al.] // Anal. Chem. 2013. V. 85. P. 6162-6177.
3. Вотяков С. Л., Адамович Н. Н. О процессах лазерного испарения и использования водных стандартов при ЛА-ИСП-МС-анализе ряда минералов // Литосфера. 2011. № 4. С. 56-69.

***А. М. Петрова, А. Г. Касиков***

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

*E-mail: Petrova\_am@mail.ru*

## **ЭКСТРАКЦИЯ МОЛИБДЕНА ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ СИНЕРГЕТИЧЕСКИМИ СМЕСЯМИ ТРИ-ИЗО-ОКТИЛАМИНА С ОКТИЛОВЫМ КЕТОНОМ**

В последние годы в гидрометаллургии большое внимание уделяется экстракции элементов смесями экстрагентов, проявляющими синергетические свойства. Варьирование соотношения компонентов органической фазы может заметно менять ее экстракционные свойства, улучшая экстракцию целевого компонента. Но при этом, как правило, изменяются показатели экстракции примесей, селективность процесса может снижаться. Поэтому изучение поведения основных примесей при разработке синергетических экстрагентов является важной задачей.

Для экстракции рения(VII) из сернокислых растворов, например, предложен ряд синергетических экстракционных систем на основе алифатических аминов, проявляющих высокое сродство к данному металлу [1-3], – это смеси аминов с нейтральными фосфорорганическими (ТБФ) и кислородсодержащими (2-октанон, 2-ундеканон) экстрагентами.

Одной из наиболее частых сопутствующих примесей рения в технологических растворах является молибден. По данным работы [1], в слабокислых растворах при экстракции смесью третичного амина N298 с ТБФ наблюдается синергетическое усиление экстракции как для рения, так и для молибдена, но для последнего в меньшей степени. Различие во влиянии состава смеси на экстракционные свойства по отношению к молибдену и рению позволили разработать метод их разделения в слабощелочных растворах [4].

Изучение селективности синергетических смесей третичного амина Mextral 336А и алифатических кетонов С8-С11 при извлечении рения(VII) из азотнокислых растворов показало его несколько большую селективность по отношению к молибдену, чем у традиционного экстрагента, содержащего амин и октиловый спирт [2].

Поскольку в зависимости от состава растворов молибден способен образовывать разнообразные ионные формы [5], экстракция данного металла из различных минеральных кислот может заметно различаться. Молибден(VI) образует стабильные анионные формы только в щелочных и слабокислых растворах, поэтому его экстракция анионообменными экстрагентами (третичными аминами) в основном изучена при  $\text{pH} > 1$ . Данные об экстракции молибдена из кислых растворов ограничены [6-8]. Известно, что в сернокислых растворах коэффициенты распределения  $D_{\text{Mo}}$  при

экстракции 0.1 моль/л ТОА в бензоле резко снижаются с ростом кислотности (с 50 при 1 моль/л до ~0.2 при > 4 моль/л  $H_2SO_4$ ) [6, 7]. Также сообщается [7], что имеются предпосылки для разделения рения и молибдена при экстракции из кислых растворов 0.2 моль/л ТОА с добавлением н-октанола. Так, при извлечении из 3 моль/л  $H_2SO_4$ , содержащей 1 моль/л  $Na_2SO_4$ , коэффициенты разделения  $\beta(Re/Mo)$  достигают  $\sim 10^3$ .

Настоящая работа посвящена изучению экстракции молибдена(VI) синергетической смесью три-изо-октиламина (ТиОА) и 2-октанона, которая рекомендована для экстракции рения(VII) из сернокислых растворов [3].

В качестве экстрагентов в работе использовали смеси на основе три-изо-октиламина (ТиОА) марки Hostarex A324 ( $\geq 95$  % три-изо-октиламин, производства Китая), в качестве модификатора и/или разбавителя выступали алифатические кетон или спирт – 2-октанон и 2-октанол («Ч», производства ЗАО «Вектон», Россия), при необходимости, использовали инертный разбавитель Escaid 100.

Рабочие растворы, содержащие молибден(VI) и рений(VII), готовили разбавлением концентрированных растворов соответствующих солей парамолибдата аммония и перрената аммония с добавлением расчетных количеств концентрированной  $H_2SO_4$ . Концентрация металлов в исходных растворах преимущественно составляла  $\sim 10^{-2}$  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 амина в солевую форму и предотвращения дополнительного извлечения минеральной кислоты в процессе экстракции молибдена экстрагент предварительно контактировали с раствором кислоты соответствующей концентрации при отношении органической и водной фаз О:В = 1 в течение 5 мин.

Молибден в водных растворах определяли по фотометрической методике [8] либо методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ААСИСП) на приборе Plasma 400. Рений в реэкстрактах анализировали методом ААСИСП. Концентрацию металла в органической фазе рассчитывали по разности между содержанием в водной фазе до и после экстракции (реэкстракции).

Как видно из рис.1, степень извлечения ( $E$ ) молибдена(VI) из сернокислых растворов 30 % ТиОА в 2-октаноне снижается с увеличением кислотности водной фазы и уже при концентрации 4 моль/л  $H_2SO_4$  не превышает 23 %.

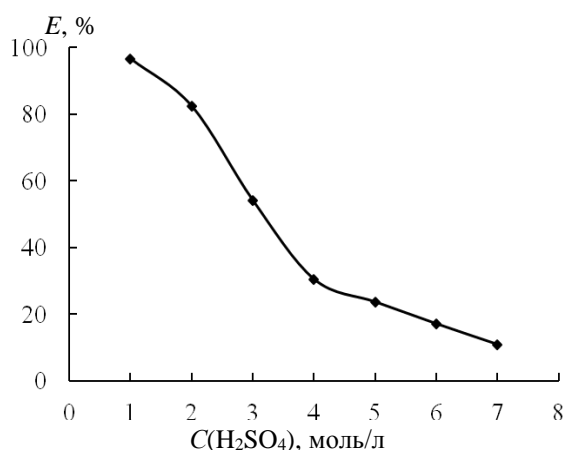


Рис.1. Влияние концентрации  $H_2SO_4$  на степень извлечения молибдена(VI) при экстракции 30 % ТиОА в 2-октаноне. О:В = 1:1,  $\tau=10$  мин,  $C(Mo)_{исх} = 0.9$  г/л

Поскольку для эффективного извлечения рения из кислых растворов могут быть использованы менее концентрированные растворы амина (~5-10 %), селективность экстракции молибдена в этом случае может быть заметно снижена (рис.2а). Кроме того, нами установлено, что с увеличением концентрации кетона в смеси коэффициенты распределения молибдена  $D_{Mo}$  снижаются. При этом экстракция рения, наоборот, заметно возрастает [3], что обеспечивает высокую селективность экстракции рения бинарной смесью ТиОА с 2-октанолом без разбавителя.



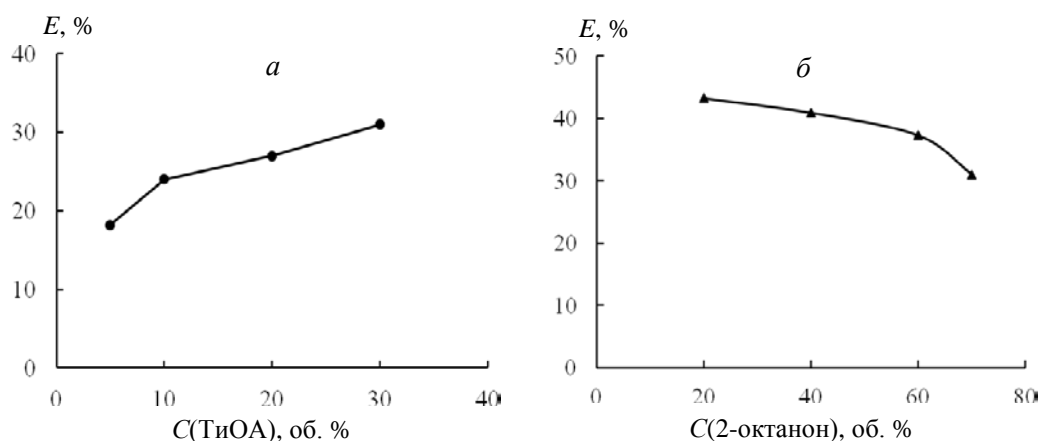


Рис.2. Влияние состава органической фазы – концентрации ТиОА (а) и 2-октанона (б) на степень извлечения молибдена смесями на основе 30 % ТиОА. О:В = 1:1,  $\tau=10$  мин.,  $C(\text{Mo})_{\text{исх}} = 0.9$  г/л,  $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 4$  моль/л

Следует отметить, что сравнение результатов экстракции молибдена(VI) синергетической смесью 30 % ТиОА/2-октанон с традиционным экстрагентом, содержащим октиловый спирт, показало наличие синергетического эффекта и при экстракции молибдена (табл.1). Тем не менее, коэффициент синергизма (синергетический фактор,  $K_{12}$ ) заметно снижается с увеличением кислотности водной фазы. Таким образом, экстракция молибдена из достаточно кислых растворов ( $\geq 4$  моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) синергетическими смесями ТиОА с 2-октанолом является достаточно селективным процессом.

Таблица 1

Сравнение показателей экстракции молибдена(VI) синергетической (с кетоном) и традиционной (со спиртом) смесями на основе 30 % ТиОА

$C(\text{H}_2\text{SO}_4)$ , моль/л	Состав экстрагента				Синергетический фактор, $K_{12}=D_1/D_2$
	$D_{\text{Mo}} = C_{\text{орг}}/C_{\text{водн}}$		E, %		
	2-октанол, $D_2$	2-октанон, $D_1$	2-октанол	2-октанон	
2	0.89	4.68	47.1	82.4	5.3
4	0.32	0.44	24.2	30.6	1.4
6	0.18	0.21	14.9	17.4	1.2

С учетом того, что экстракция рения(VII) из сернокислых растворов синергетическими смесями протекает с очень высокими коэффициентами распределения ( $D_{\text{Re}} \sim 10^2-10^3$  в зависимости от кислотности [3]), возможно проведение данного процесса не только с помощью разбавленного экстрагента (5-10 % ТиОА), но и при значительном избытке водной фазы. В частности, изучение экстракционных свойств 5 % ТиОА при экстракции рения(VII) из сернокислых растворов в наших предыдущих работах было возможно только при соотношении фаз О:В = 1:25 [3, 10], иначе содержание рения в рафинатах было ниже предела обнаружения аналитическими методами. Очевидно, что снижение объема органической фазы при экстракции молибдена(VI) закономерно снижает степень его извлечения. Действительно, при снижении О:В от 1:1 до 1:25 экстракция молибдена(VI) снижается более чем в 10 раз (с 43.3 до 3.4 %). При этом рений может экстрагироваться в органическую фазу практически количественно из растворов, содержащих 4-6 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [3].

Одним из лучших реэкстрагентов молибдена из органической фазы, содержащей третичный амин, по данным литературы [11-13], являются растворы, содержащие до 1 моль/л карбоната натрия. Для эффективной реэкстракции рения из синергетических смесей на основе ТиОА и кетонов рекомендовано использовать 3-7 моль/л раствора аммиака [3]. Опробование указанных реагентов для реэкстракции металлов из коллективного экстракта показало, что при этом высокой степени извлечения молибдена на стадии реэкстракции достигнуть не удастся как в случае использования

содовых растворов, так и аммиака (табл.2). Это связано, по-видимому, с образованием молибденом анионных комплексов в щелочных средах (при pH > 6). Рений реэкстрагируется несколько лучше молибдена.

Таблица 2

Влияние вида реэкстрагента на степень извлечения молибдена(VI) и рения(VII) из экстракта, содержащего 0.41 г/л Мо и 0.54 г/л Ре

Реагент	Степень реэкстракции, %		Реагент	Степень реэкстракции, %	
	Молибден	Рений		Молибден	Рений
1 моль/л Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	58.5	61.2	3 моль/л NH <sub>4</sub> OH	68.3	90.7

Примечание. O:B = 1:1, τ = 10 мин.

Очевидно, что реэкстракция является неселективным процессом, дополнительного разделения рения и молибдена на стадии реэкстракции не происходит. Для эффективного извлечения металлов из органической фазы необходимо несколько ступеней реэкстракции.

Таким образом, изучение экстракции молибдена(VI) из сернокислых растворов смесью ТиОА с октиловым кетоном, проявляющей синергетические свойства при экстракции рения, показало наличие синергетического усиления экстракции и для молибдена, хотя и в меньшей степени. Относительно высокая селективность экстракции рения в присутствии молибдена из H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> может быть обеспечена в том случае, если он извлекается из достаточно кислых растворов с невысоким содержанием молибдена в условиях значительного избытка водной фазы экстрагентом, состоящим из 5–10 % ТиОА в 2-октаноне. При этом следует учитывать, что на стадии аммиачной реэкстракции значительная часть соэкстрагировавшегося молибдена перейдет в продукционные растворы, которые могут потребовать дополнительной очистки.

## Литература

1. Synergetic extraction of rhenium(VII) and molybdenum(VI) with mixtures of bis-(3,5-dimethylhexyl-4-methylhexil) amine and tributylphosphate / Ying Xiong [et al.] // J. Phase Equilibria and Diffusion. 2011. V.32, No. 3. P. 193-197.
2. Petrova A. M., Kasikov A. G., Bagrova E. G. Separation of rhenium(VII) and molybdenum(VI) from acid media by solvent extraction with aliphatic alcohols and a mixture of tertiary amine with aliphatic ketones // Book of abstracts of International Conference on Metal Solvent Extraction (ICMSE-2015) (10-14 nov. 2015, Yichang-Chongqing, China). 2015. P. 104-115.
3. Petrova A. M., Kasikov A. G. Rhenium(VII) solvent extraction with mixtures of tertiary amine and oxygen-containing extractants from sulphate media // Hydrometallurgy. 2016. In press. Doi: 10.1016/j.hydromet.2016.01.033.
4. Cao Zhanfang, Zhong Hong, Qiu Zhaohui. Solvent extraction of rhenium from molybdenum in alkaline solution // Hydrometallurgy. 2009. Vol. 97, No. 3-4. P. 153-157.
5. Manseung Lee, Seongho Sohn, Myungho Lee. Ionic Equilibria and ion exchange of molybdenum(VI) from strong acid solution // Bull. Korean Chem. Soc. 2011. Vol. 32, No. 10. P. 3687-3691.
6. Sato T., Watanabe H., Suzuki H. Liquid-liquid extraction of molybdenum(VI) from aqueous acid solutions by high-molecular weight amines // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1986. V. 4(5). P. 987-998.
7. Экстракция рения и молибдена триоктиламином из сернокислых растворов / А. А. Зайцев [и др.] // ЖНХ. 1963. Т. 8, вып. 9. С. 2184-2186.
8. Химические методы. Инструкция № 119-Х «Молибден». М.: ВИМС, 1973. 16 с.
9. 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. 155-159.
10. Касиков А. Г., Петрова А. М. Экстракция рения(VII) три-изо-октиламином из сернокислых растворов // ЖПХ. 2006. Т. 79, вып. 6. С. 925-929.
11. Extraction of molybdenum by asupported liquid membrane method / C. Basualto [et al.] // Talanta. 2003. V. 59. P. 999-1007.
12. Cosar T., Ziyadanogullari R. Separation of Molybdenum, Vanadium and Nickel by liquid-liquid extraction // Turk. J. Chem. 1998. V. 22. P. 379-386.
13. Te-Wei Lee, Wu-Long Cheng, Gann Ting. Solvent extraction study on the separation of molybdenum-99 and uranium in sulfuric acid solution by tri-n-octylamine in kerosene // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1984. V. 2(3). P. 435-450.

*Д. А. Петрова*

*Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты*

*E-mail: ctixiu@mail.ru*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОРЕФРАКТИВНЫХ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ РАЗНОГО СОСТАВА ПО СПЕКТРАМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА И ПАРАМЕТРАМ ИНДИКАТРИСЫ РАССЕЯННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Сегнетоэлектрический кристалл ниобата лития (НЛ) является одним из наиболее широко применяемых нелинейно-оптических материалов для различных целей голографической записи и хранения информации, оптических процессов усиления и преобразования сигнала. Распространение лазерного луча в кристалле НЛ всегда сопровождается фоторефрактивным рассеянием света, которое, в свою очередь, негативно влияет на соотношение сигнал-шум в различных устройствах на основе НЛ.

В связи с этим вопросом чрезвычайной важности является контроль фоторефрактивных свойств монокристаллов НЛ разного состава. В частности, разработка методов экспериментальной оценки фотоэлектрических полей в кристалле является важной задачей для создания новых сегнетоэлектрических материалов на основе монокристалла НЛ с заданными структурными и фоторефрактивными характеристиками для генерации и преобразования лазерного излучения, записи и хранения информации, а также для отработки промышленных технологий выращивания монокристаллов.

В данной работе по спектрам комбинационного рассеяния света (КРС) и параметрам индикатрисы рассеянного излучения были определены значения фотовольтаического и диффузионного полей, а также оценены сегнетоэлектрические свойства номинально чистых и легированных катионами  $Zn^{2+}$  монокристаллов НЛ.

В качестве объектов исследования использовались номинально чистые монокристаллы НЛ стехиометрического ( $R=[Li]/[Nb]=1$ ) и конгруэнтного ( $R=[Li]/[Nb]=0,946$ ) составов, а также монокристаллы НЛ конгруэнтного состава, легированные нефоторефрактивными катионами  $Zn^{2+}$  в диапазоне концентраций 0.04-2.01 мол. %.

Номинально чистые монокристаллы НЛ стехиометрического и конгруэнтного состава, а также легированные катионами  $Zn^{2+}$  выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского на установке «Кристалл-2» в ростовой лаборатории ИХТРЭМС КНЦ РАН соответственно из расплава  $Li_2O-Nb_2O_5$  с 58.6 мол. %  $Li_2O$  и из конгруэнтного расплава. Использовалась оригинальная гранулированная шихта, синтезированная в ИХТРЭМС КНЦ РАН, позволяющая получать абсолютно бесцветные (waterwhite) номинально чистые монокристаллы с концентрацией следовых количеств примесных катионов  $< 10^{-3}$  мас. %. Легирующая примесь вводилась в виде оксида  $ZnO$  квалификации ос. ч. Подробно выращивание кристаллов описано в работе [1].

Образцы для исследований спектров КРС вырезались из кристаллов в форме прямоугольных параллелепипедов (размеры  $\sim 7 \times 6 \times 5$  мм<sup>3</sup>), ребра которых совпадали по направлению с кристаллофизическими осям  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  ( $Z$  – полярная ось кристалла). Грани параллелепипедов тщательно полировались.

В эксперименте по определению фотоэлектрических полей в НЛ в качестве источника излучения использовался Kr-Ar лазер Spectra Physics (модель 2018-RM) мощностью 100 мВт, сечением светового пучка  $d$  1.8 мм и длиной волны  $\lambda$  514.5 нм. Исследуемый кристалл располагался в двух позициях: главная оптическая ось кристалла была направлена либо параллельно вектору поляризации падающего излучения, либо перпендикулярно. Исследуемые образцы помещались в светонепроницаемую камеру, где рассеянное излучение регистрировалось фотодиодом, с которого сигнал поступал на мультиметр. Длительность облучения составляла 60 мин. Этого времени оказалось достаточно для достижения стационарного значения интенсивности рассеянного излучения. Подробно методика эксперимента и математические расчеты для определения значений фотоэлектрических полей в НЛ представлены в работе [2].

Спектры КРС возбуждались линией 514.5 нм Kr-Ar лазера Spectra Physics (модель 2018-RM) и регистрировались в геометрии рассеяния  $Z(Y)Z$  спектрографом T64000 производства фирмы Horiba Jobin Yvon с использованием конфокального микроскопа. Чтобы исключить влияние эффекта фоторефракции на спектр КРС, спектры возбуждались излучением малой мощности. Мощность

возбуждающего лазерного излучения под микроскопом не превышала 3 мВт. Все спектры регистрировались с разрешением  $0.15 \text{ см}^{-1}$ . Обработка спектров производилась с использованием пакета программ HoribaLabSpec 5.0 и Origin 8.1. Точность определения частот, ширин и интенсивностей линий  $\pm 1.0$ ,  $\pm 2.0 \text{ см}^{-1}$  и 5 % соответственно.

Расчеты значений фотоэлектрических полей в кристаллах НЛ разного состава включали в себя несколько этапов. Прежде всего, зная толщину кристалла  $d$  и диаметр лазерного луча  $W_p$ , рассчитывался эффективный интервал взаимодействия, вычисляемый в зависимости от угла рассеяния, согласно следующим формулам [2]:

$$l_{eff} = \frac{d}{\cos \theta_s^{in}} \theta_s^{in} \quad \text{ïðå} \quad \theta_s^{in} < \arctan \left( \frac{W_p}{2d} \right);$$

$$l_{eff} = \frac{d}{\sin \theta_s^{in}} \theta_s^{in} \quad \text{ïðå} \quad \theta_s^{in} \geq \arctan \left( \frac{W_p}{2d} \right).$$

Затем, используя экспериментальные значения интенсивности рассеянного излучения  $I_s$  и первичного рассеяния (падающего луча)  $I_{SO}$ , рассчитывают коэффициенты усиления по формуле [2]:

$$\tilde{A}(\theta_s^{in}) = \frac{1}{l_{eff}(\theta_s^{in})} \ln \frac{I_s(\theta_s^{in})}{I_{SO}^\Omega(\theta_s^{in})}.$$

После чего были определены значения диффузионного  $E_D$  и фотовольтаического  $E_{pv}$  полей по следующим формулам [2]:

$$E_{pv} = \frac{\lambda(\tilde{A}_{-\bar{n}} + \tilde{A}_{+\bar{n}})}{2\pi \left[ n_e^3 r_{33} \sqrt{\cos \theta_s^{in}} \cdot \cos \left( \frac{\cos \theta_s^{in}}{2} \right) + n_e n_o^2 r_{51} \sqrt{\tan \theta_s^{in} \cdot \sin \theta_s^{in} \cdot \sin \frac{\theta_s^{in}}{2}} \right]};$$

$$E_D = \frac{\lambda(\tilde{A}_{-\bar{n}} + \tilde{A}_{+\bar{n}})}{2\pi \left[ n_e^3 r_{33} \sqrt{\cos \theta_s^{in}} \cdot \cos \left( \frac{\cos \theta_s^{in}}{2} \right) + n_e n_o^2 r_{51} \sqrt{\tan \theta_s^{in} \cdot \sin \theta_s^{in} \cdot \sin \frac{\theta_s^{in}}{2}} \right]},$$

где  $\lambda$  – длина волны;  $\theta_s^{in}$  – угол рассеянного излучения;  $n_e$  и  $n_o$  – показатели преломления необыкновенного и обыкновенного луча соответственно;  $r_{33}$  и  $r_{51}$  – электрооптические коэффициенты для  $\text{LiNbO}_3$ . Показатели преломления необыкновенного и обыкновенного луча для комнатной температуры и длины волны  $\lambda$ , равной 514.5 нм, были определены по дисперсионным зависимостям, приведенным в работе [3].

Полученные результаты приведены на рис.1. Видно, что наибольшими значениями фотовольтаического (рис.1а) и диффузионного (рис.1б) полей обладает номинально чистый монокристалл НЛ стехиометрического состава. Стоит также отметить, что, согласно данным работы [4], этот кристалл обладает наибольшим упорядочением катионной подрешетки вдоль оси роста, при этом наименьшим значением фотовольтаического поля характеризуется кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0.04 мол. %), диффузионного поля –  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (1.19 мол. %).

На рис.2 представлены спектры КРС исследованных кристаллов НЛ в геометрии рассеяния  $Z(\bar{Y}\bar{Y})\bar{Z}$ . В данной геометрии рассеяния в колебательном спектре кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  разного состава проявляются валентные мостиковые колебания атомов кислорода в диапазоне частот  $860\text{-}900 \text{ см}^{-1}$  [4].

Из рис.2 видно, что линия с частотой  $880 \text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода в мостике  $\text{B}_1\text{-O-B}_2$  (здесь  $\text{B}_1$  и  $\text{B}_2$  – катионы металлов) имеет несимметричный контур, т. е. проявляет двухмодовое поведение: помимо основного пика с частотой  $880 \text{ см}^{-1}$  отчетливо проявляется малоинтенсивный пик с частотой  $906 \text{ см}^{-1}$ .

Такая ситуация возможна при неодинаковом расположении одноименных катионов в кислородных октаэдрах, например, вследствие кластеризации основных и примесных катионов в катионной подрешетке. Этот факт может также указывать на существование в катионной подрешетке сверхструктурной упорядоченной подрешетки таких кластерообразных дефектов [4].

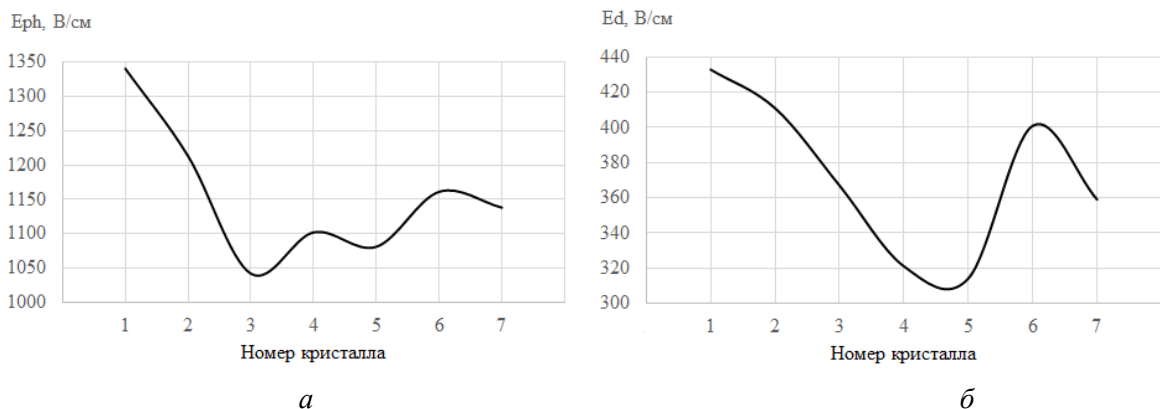


Рис.1. Зависимость значений фотовольтаического ( $a$ ) и диффузионного ( $b$ ) полей от состава кристаллов ниобата лития:  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub> (1),  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub> (2),  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$  (0.04 (3), 0.07 (4), 1.19 (5), 1.39 (6), 2.01 (7), мол. % ZnO в кристалле)

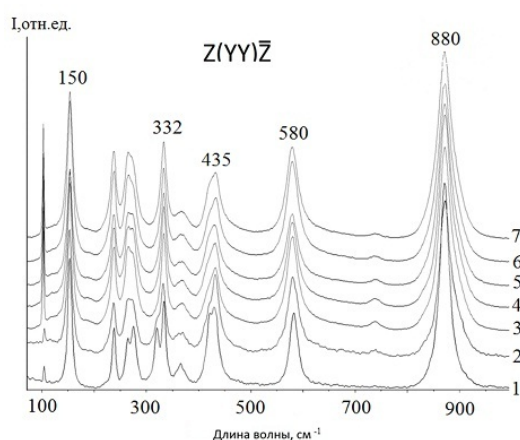


Рис.2. Спектры КРС кристаллов:  $\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub> (1),  $\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub> (2),  $\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$  (0.04 (3), 0.07 (4), 1.19 (5), 1.39 (6), 2.01 (7), мол. % ZnO в кристалле в геометрии рассеяния  $Z(\overline{Y}Y)Z$

В таблице представлены значения параметров линий с частотами 880 и 906  $\text{см}^{-1}$  в спектрах монокристаллов ниобата лития разного состава в геометрии рассеяния  $Z(\overline{Y}Y)Z$ . Отчетливо видно, что относительная интенсивность линии с частотой 880  $\text{см}^{-1}$  имеет наибольшее значение в спектре монокристалла стехиометрического состава, что говорит о возрастании дипольного момента и, как следствие, об «усилении» сегнетоэлектрических свойств монокристалла по отношению к другим образцам. В то же время наименьшую интенсивность линия с частотой 880  $\text{см}^{-1}$  имеет в спектре монокристалла НЛ конгруэнтного состава.

Параметры линий с частотами 880 и 906  $\text{см}^{-1}$  в спектрах КРС кристаллов ниобата лития разного состава

Кристалл	$I_{\text{отн}880}$	$S_{880}, \text{см}^{-1}$	$S_{906}, \text{см}^{-1}$	$\Delta S_{880}, \text{см}^{-1}$	$\Delta S_{906}, \text{см}^{-1}$
$\text{LiNbO}_3$ <sub>стех</sub>	266	20	26	-	-
$\text{LiNbO}_3$ <sub>конг</sub>	165	28	28	8	2
$\text{LiNbO}_3\text{:Zn}$					
0.04 мол. %	191	29	29	9	3
0.07 мол. %	218	27	27	7	1
1.19 мол. %	242	32	32	12	6
1.39 мол. %	174	28	28	8	2
2.01 мол. %	199	36	36	16	10

Также из таблицы видно, что ширина данной линии линий с частотами 880 и 906 см<sup>-1</sup> существенно зависит от состава кристалла и концентрации легирующей примеси. Наибольшее значение ширины линий с частотами 880 и 906 см<sup>-1</sup> имеют в спектре монокристалла LiNbO<sub>3</sub>:Zn (2.01 мол. %), наименьшее – в спектре стехиометрического кристалла, отличающегося наиболее упорядоченной структурой. Можно отметить следующую тенденцию: увеличение концентрации Zn в структуре кристалла НЛ приводит к заметному уширению линий с частотами 880 и 906 см<sup>-1</sup> в спектре КРС.

## **Выводы**

Определены значения напряженности фотоэлектрических полей для номинально чистых монокристаллов НЛ стехиометрического и конгруэнтного составов, а также конгруэнтного, легированных катионами цинка. Показано, что наибольшими значениями фотовольтаического и диффузионного полей обладает кристалл НЛ стехиометрического состава, что свидетельствует о его перспективности в качестве фоторефрактивного материала для голографической записи и хранения информации. В свою очередь, самыми низкими значениями напряженности фотоэлектрических полей, а следовательно, и наименьшим значением  $\Delta n$  обладают кристаллы LiNbO<sub>3</sub>:Zn (0.04 мол. %) и LiNbO<sub>3</sub>:Zn (1.19 мол. %).

Произведена качественная оценка сегнетоэлектрических свойств исследованных кристаллов. Установлено, что самым большим дипольным моментом обладает монокристалл НЛ стехиометрического состава. Кроме того, по параметрам спектральных линий с частотой 880 и 906 см<sup>-1</sup> показано, что данный кристалл характеризуется наибольшим упорядочением валентно-мостиковых колебаний кислородных октаэдров.

Самым низким значением дипольного момента обладает номинально чистый кристалл конгруэнтного состава, а большим разупорядочением валентно-мостиковых колебаний кислородных октаэдров – LiNbO<sub>3</sub>:Zn (2.01 мол. %), что, по-видимому, обусловлено искажением кислородных октаэдров вследствие вхождения в них катионов цинка.

## **Литература**

1. Бирюкова И. В. Высокотемпературный синтез и модификация свойств сегнетоэлектрических монокристаллов и шихты ниобата и танталата лития: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01. Апатиты, 2005. 132 с.
2. Goulikov M., Imlau M., Woike Th. Photorefractive parameters of lithium niobate crystals from photoinduced light scattering // Phys. Rev. 2008. В. 77. 235110. P. 1-7.
3. Гурзядян Г. Г., Дмитриев В. Г., Никогосян Д. Н. Нелинейно-оптические кристаллы. М.: Радио и связь, 1991. 160 с.
4. Яничев А. А. Процессы разупорядочения в фоторефрактивных монокристаллах ниобата лития и их проявление в спектрах комбинационного рассеяния света: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Апатиты, 2011. 152 с.

## ***М. П. Подлещук***

*Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты*

*E-mail: martap\_93@mail.ru*

## **ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПОЛУЧЕНИЮ КОМПОЗИЦИОННЫХ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИХ Zr-Ti-СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СТРУКТУРНО-ПОВЕРХНОСТНЫХ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ**

Как известно, фосфаты циркония и титана являются, в определенной степени, полифункциональными сорбентами [1, 2]. Они способны поглощать из водных растворов радиоактивные изотопы как ионообменным, так и неионообменным путем, проявляя при этом высокую специфичность к отдельным формам, в виде которых тот или иной элемент присутствует в водных растворах. Кроме того, для них характерна высокая радиационная устойчивость, что позволяет применять их для переработки высокоактивных радиоактивных отходов. Однако их получение связано с осаждением из водных растворов соответствующих солей действием

фосфорсодержащих соединений [3], при этом высокая стоимость исходных реагентов обуславливает значительную себестоимость таких сорбентов.

С этой точки зрения производство таких реагентов на основе минерального сырья является весьма перспективным направлением, которое позволит снизить материальные затраты и расширить сырьевую базу для их производства.

В последние годы в ИХТРЭМС КНЦ РАН разработана и проверена по основным технологическим операциям на опытной установке принципиально новая солянокислотная технология комплексной переработки эвдиалитового концентрата (ЭК) из руды месторождения Аллуйв (Кольский п-ов) с получением оксида и солей циркония, титан-ниобий-танталового концентрата, редкоземельного концентрата, обогащенного иттрием и европием, стронциевого концентрата, аморфного кремнезема (АК), жидкого стекла и лопаритового концентрата, получаемого из кислотонерастворимого остатка от разложения ЭК после выделения из него АК [4, 5].

Учитывая то, что получаемые по разработанной схеме после отделения кристаллизацией основного количества хлоридов циркония и натрия маточные растворы предлагалось перерабатывать экстракционным методом, отличающимся высокой многооперационностью и большими материальными потоками, авторами [6] было предложено выделять остаточный цирконий и титан в виде их фосфатов.

Целью настоящей работы явились исследования по получению композиционных кремнеземсодержащих Zr-Ti-сорбентов, в которых инертный носитель ( $\text{SiO}_2$ ) служит ядром для оболочки, состоящей из активного сорбционного материала (фосфатов Zr и Ti), и изучение их структурно-поверхностных и сорбционных свойств. Разработка такой технологии приведет к дальнейшему снижению себестоимости сорбента и увеличению степени переработки эвдиалитового концентрата в целом.

В качестве объекта исследований использовался солянокислый раствор от разложения эвдиалитового концентрата, содержащий, г/л:  $\text{ZrO}_2$  – 23.50;  $\text{TiO}_2$  – 0.32;  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  – 0.65;  $\text{HCl}$  ~400. В качестве  $\text{SiO}_2$  использовалась мелкая фракция кремнезема, полученного репульпацией при Ж:Т = 10:1 кремнеземсодержащего кислотонерастворимого остатка от солянокислотного разложения эвдиалитового концентрата с последующим отстаиванием пульпы в течение 1 мин и сливом верхней (отстоявшейся) ее части на фильтр.

Методика получения кремнеземсодержащих Zr-Ti-сорбентов (ЦТК) заключалась в следующем: в реакционный сосуд заливалось 250 мл раствора вышеприведенного состава и при перемешивании засыпалась навеска  $\text{SiO}_2$  в количестве, необходимом для получения ЦТК с заданным содержанием  $\text{SiO}_2$  (15, 25 и 45 %). Суспензию нагревали до температуры 60 °С, после чего в нее равномерно порциями вводили в течение 1 ч ~20 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$  из расчета получения фосфатов состава  $(\text{Zr,Ti})\text{O}_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . По окончании подачи  $\text{H}_3\text{PO}_4$  пульпу ЦТК перемешивали в течение 1 ч для досаждения и созревания фосфатов. Полученные осадки кремнеземсодержащих Zr-Ti-сорбентов отделяли от жидкой фазы фильтрацией и промывали на фильтре 50 мл 5 %-й фосфорной кислотой и водой до pH 2.5-3, после чего сушили при температуре 60 °С до постоянной массы. Полученные образцы ЦТК, химический состав которых приведен в табл.1, по данным РФА, являлись аморфными продуктами (рис.1). Прокалка всех образцов в течение 2 ч при температуре 1000 °С привела к получению кристаллических структур, идентифицированных методом РФА как смесь  $\text{ZrP}_2\text{O}_7$  и  $\text{Zr}_{2.25}(\text{PO}_4)_3$ . (рис.2). Отсутствие на кривых пиков, характерных для кварца, может свидетельствовать о том, что все частицы  $\text{SiO}_2$  (или их большая часть) были полностью покрыты оболочкой из фосфатов в процессе их осаждения.

Таблица 1

Химический состав образцов ЦТК, %

Номер образца	$\text{SiO}_2$	$\text{ZrO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	$\text{P}_2\text{O}_5$	ППП
1	10.32	23.65	4.40	0.73	37.5	14.7
2	18.98	22.71	2.41	0.52	34.2	14.1
3	29.74	19.60	2.16	0.46	28.8	15.1

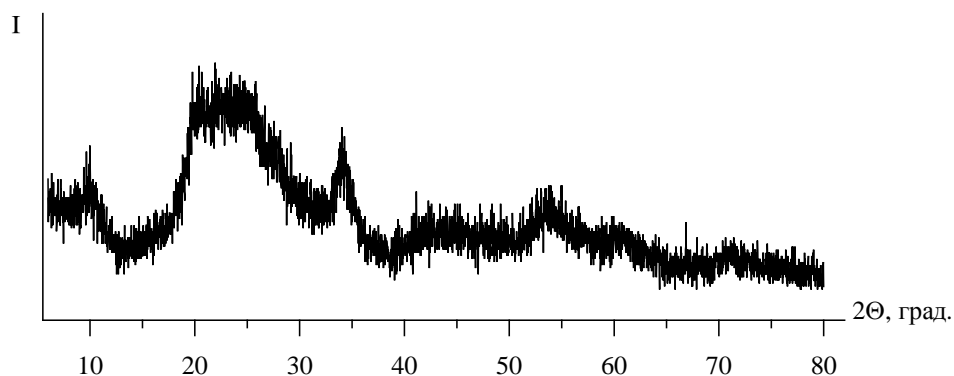


Рис.1. Рентгенограмма образца 1 (рентгенограммы образцов 2 и 3 идентичны)

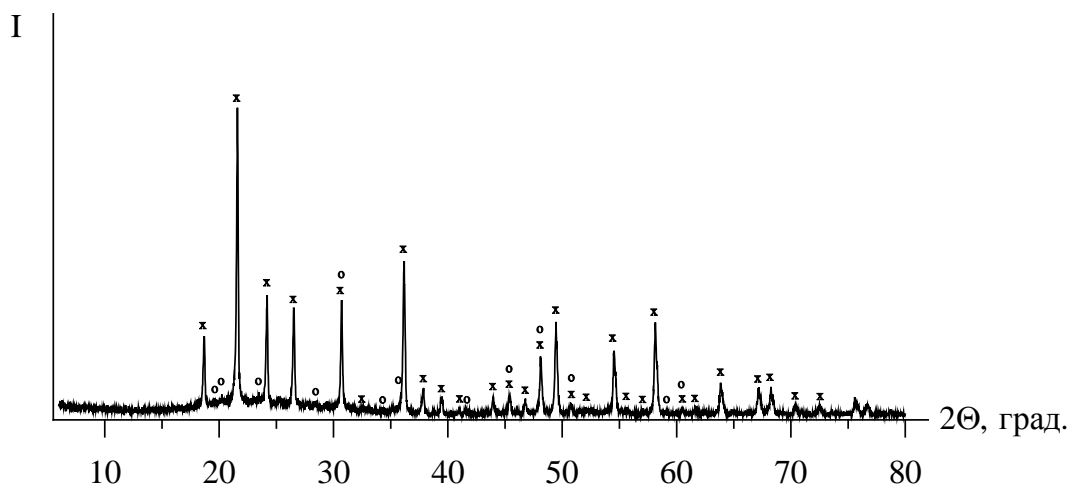


Рис.2. Рентгенограмма образца 2, прокаленного при температуре 1000 °С (рентгенограммы образцов 1, 3 идентичны): x –  $ZrP_2O_7$ ; o –  $Zr_{2.25}(PO_4)_3$

Следующим этапом работы был перевод полученных сорбентов в  $H^+$ - и  $Na^+$ -формы.

Для получения сорбентов в  $H^+$ -форме образцы 1, 2 и 3 выдерживали при температуре кипения в 1 м растворе  $H_3PO_4$  20 мин, промывали водой до pH 2.5-3 и сушили при температуре 60 °С (образцы 1-1, 2-1 и 3-1 соответственно).

Для их перевода в  $Na^+$ -форму образцы 1, 2 и 3 заливали расчетными количествами 1 м растворе  $Na_2CO_3$  и выдерживали при перемешивании до установления равновесного значения pH, после чего промывали водой до pH 8-8.5 и сушили при температуре 60 °С (образцы 1-2, 2-2 и 3-2 соответственно).

Структурно-поверхностные свойства образцов ЦТК исследовались<sup>3</sup> с помощью автоматического анализатора удельной площади поверхности и пористости TriStar 3020. Полученные данные представлены в табл. 2 и на рис. 3, 4.

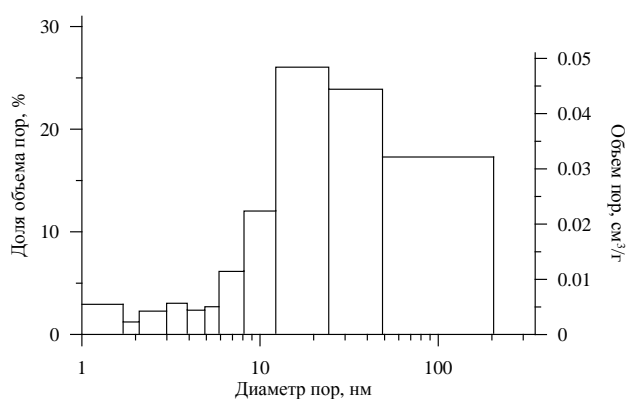
Как видно из данных табл.2, удельные поверхность и пористость образцов напрямую зависят от содержания в них  $SiO_2$ , что позволяет предположить, что частицы фосфатов Zr и Ti осаждаются в виде компактных частиц с низкой пористостью и их вклад в общие значения удельных поверхности и пористости незначителен. Анализ данных табл.2 показывает, что на удельные поверхность и пористость образцов существенное влияние оказывает их модифицирование кислотным или щелочным реагентом, при этом влияние щелочного реагента ( $Na_2CO_3$ ) более значительно, чем кислотного ( $H_3PO_4$ ). Так, обработка образцов ЦТК раствором  $Na_2CO_3$  приводит к снижению удельной поверхности приблизительно в 1.7 раза, в то время как кислотная обработка раствором  $H_3PO_4$  – только в 1.1-1.2 раза. Вероятно, это можно объяснить более высокой химической активностью  $SiO_2$ , входящего в состав ЦТК, вследствие чего происходит деструкция его структуры, приводящая к резкому снижению удельных поверхности и пористости частиц  $SiO_2$ .

<sup>3</sup> Выполнено А. И. Князевой (ИХТРЭМС КНЦ РАН).

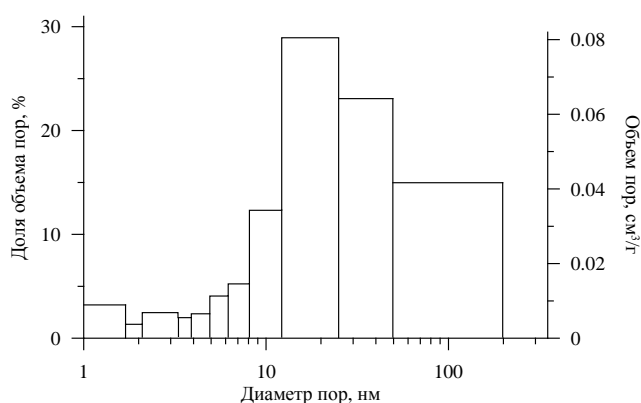


## Структурно-поверхностные свойства образцов ЦТК

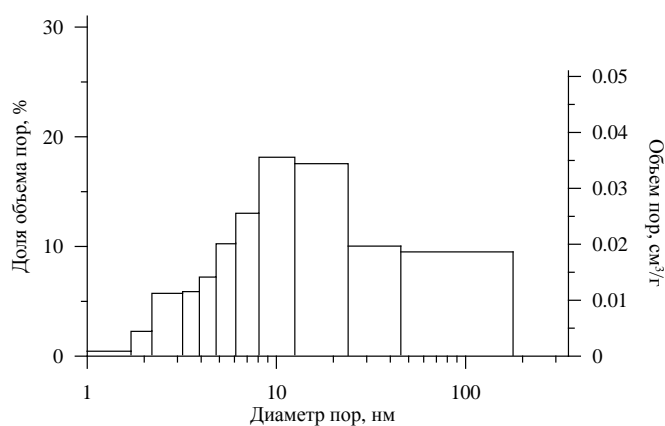
Показатель	Номер образца								
	1	2	3	1-1	2-1	3-1	1-2	2-2	3-2
Удельная поверхность по методу БЭТ, м <sup>2</sup> /г	69.46	123.80	188.34	61.25	108.06	172.29	41.40	74.06	111.27
Удельная поверхность микропор ( $d < 1.7$ нм), м <sup>2</sup> /г	12.02	21.85	33.73	9.53	17.78	30.21	0.95	3.49	3.20
Удельная внешняя поверхность, м <sup>2</sup> /г	57.44	101.96	154.61	51.72	90.28	142.08	40.45	70.57	108.07
Удельный объем микропор ( $d < 1.7$ нм), см <sup>3</sup> /г	0.0055	0.0111	0.0171	0.0047	0.0090	0.0154	0.0002	0.0013	0.0009
Удельный объем пор ( $1.7 \text{ нм} \leq d \leq 300 \text{ нм}$ ), определенный по методу ВН (десорбция), см <sup>3</sup> /г	0.1807	0.3082	0.4633	0.1709	0.2714	0.4217	0.0779	0.1432	0.1955
Ширина пор по методу БЭТ, нм	7.89	7.53	7.71	8.01	7.78	7.50	5.95	6.88	6.43
Средний диаметр пор по методу ВН (адсорбция-десорбция), нм	11.86	11.52	11.45	10.92	11.56	11.34	7.38	8.26	7.10
Средний диаметр частиц ( $d = 6/(S_{\text{уд. внеш}} \cdot \rho)$ ( $\rho \sim 2200 \text{ кг/м}^3$ ), нм	47.48	26.75	17.64	52.73	30.21	19.19	67.42	38.65	25.24



Образец 1



Образец 2-1



Образец 3-2

Рис.3. Распределение объема пор по их диаметру образцов ЦТК (по методу ВН)

Данные по распределению объема пор ЦТК по их диаметру, представленные<sup>4</sup> на рис.3, показывают, что все полученные образцы являются мезопористыми, доля макропор ( $d_{\text{пор}} > 50$  нм) в них не превышает 25 %, а микропор ( $d_{\text{пор}} < 2$  нм) – менее 5 %.

Как и следовало ожидать, вид изотерм сорбции-десорбции всех образцов идентичен (рис.4), при этом наличие петель гистерезиса на кривых обусловлено капиллярной конденсацией азота (абсорбата) в мезопорах и подтверждает ранее сделанный вывод о мезопористом характере образцов. Анализ этих кривых показал, что петли гистерезиса имеют выпуклую форму, которые соответствуют, по классификации Де Бюра, к петлям С-типа, которые он соотносит с наличием в образцах пор клиновидной формы с открытыми концами.

Следует отметить, что для исходных образцов (1, 2 и 3) и образцов в  $\text{H}^+$ -форме (1-1, 2-1 и 3-1) смыкание петель гистерезиса, обусловленное началом капиллярной конденсации абсорбата в порах сорбента, происходит при более высоком значении  $P/P_s$  ( $\sim 0.6$ ) (рис.4а), в то время как для образцов в  $\text{Na}^+$ -форме (1-2, 2-2 и 3-2) эта величина составляет  $\sim 0.5$  (рис.4б), что свидетельствует о меньшем диаметре пор образцов 1-2, 2-2 и 3-2 и подтверждает данные табл. 1. Так, для исходных образцов и образцов в  $\text{H}^+$ -форме средний диаметр пор составляет 10-12 нм, в то время как для образцов в  $\text{Na}^+$ -форме – 7-8 нм.

Характерное смыкание петель гистерезиса на всех изотермах в процессе десорбции ранее, чем относительное давление достигнет величины 0.3, свидетельствует об отсутствии в образцах микропор (или их незначительном количестве) с диаметром пор менее 2 нм, что подтверждает ранее полученные результаты по распределению объема пор по их диаметру (объем микропор во всех образцах менее 5 %).

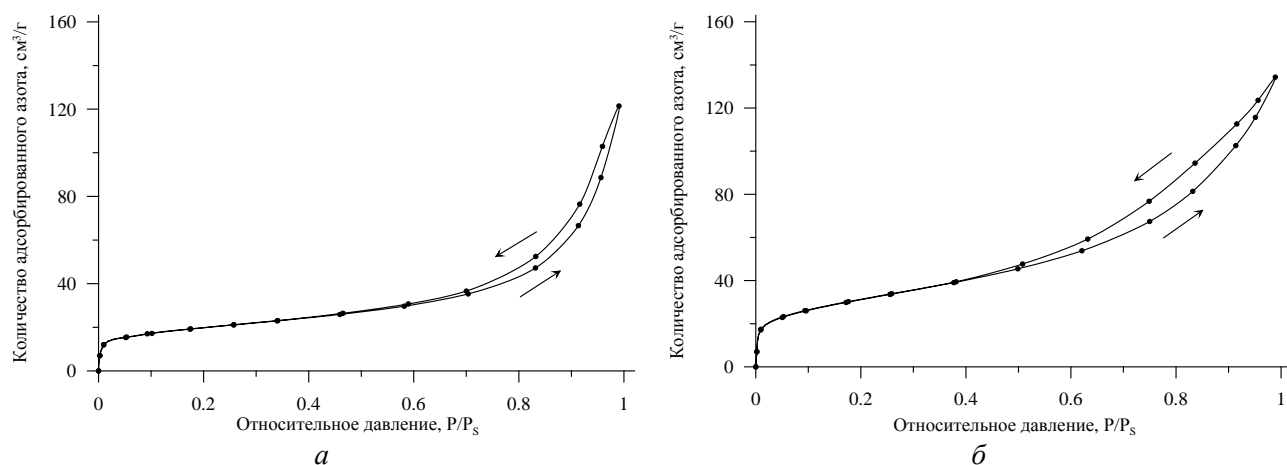


Рис.4. Изотермы сорбции-десорбции образцов ЦТК:  
а – образец 1; б – образец 3-2

Для определения сорбционной емкости полученных образцов готовились модельные растворы индивидуальных солей, в качестве которых были испытаны хлориды Cs (I), Sr (II), Cu (II) и Co (II) концентраций, г/л:  $\text{Cs}^+ - 1.68$ ,  $\text{Sr}^{2+} - 0.32$ ,  $\text{Cu}^{2+} - 0.24$ ,  $\text{Co}^{2+} - 0.22$ . Сорбционная емкость синтезированных образцов смешанных фосфатов циркония-титана-ниобия, определенная в статических условиях, представлена в табл.3.

Таблица 3

Сорбционная емкость образцов, мг·экв/г

Ион	Номер образца								
	1	2	3	1-1	2-1	3-1	1-2	2-2	3-2
$\text{Cs}^+$	1.05	0.99	0.90	1.17	1.23	1.17	1.56	1.56	1.65
$\text{Sr}^{2+}$	0.64	0.64	0.64	0.68	0.73	0.73	0.73	0.73	0.82
$\text{Cu}^{2+}$	1.25	1.32	1.27	1.42	1.63	1.56	2.94	2.94	2.94
$\text{Co}^{2+}$	0.68	0.72	0.68	0.95	0.95	0.92	1.22	1.22	1.22

<sup>4</sup> Из-за их практически идентичного вида на рисунке даны только образцы 1 (исходный), 2-1 (в  $\text{H}^+$ -форме) и 3-2 (в  $\text{Na}^+$ -форме).

Полученные данные свидетельствуют о том, что сорбционная активность полученных образцов почти не зависит от содержания в них  $\text{SiO}_2$ . Одной из вероятных причин этого может являться то, что фосфаты Zr и Ti полностью покрывают частицы диоксида кремния, вследствие чего он не участвует в процессе сорбции. Это подтверждает сделанное ранее предположение, основанное на данных РФА, что все частицы  $\text{SiO}_2$  (или их большая часть) полностью покрыты оболочкой из фосфатов в процессе их осаждения. Можно отметить и то, что модификация полученных образцов ЦКТ в  $\text{H}^+$ -форму оказывает меньшее влияние на их сорбционную емкость, чем их перевод в  $\text{Na}^+$ -форму. Так, перевод образца 1 в  $\text{H}^+$ -форму (образец 1-1) повышает его емкость приблизительно в 1.1 раза, в то время как образец 1-2 ( $\text{Na}^+$ -форма образца 1) имеет сорбционную емкость приблизительно в 1.5 раза большую, чем у исходного образца.

Кроме того, на основании полученных данных можно сделать вывод о том, что сорбционная емкость всех синтезированных образцов кремнеземсодержащих Zr-Ti-сорбентов уменьшается в ряду  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Cs}^+$ - $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Sr}^{2+}$  и составляет 1.25–2.94, 1.05–1.56, 0.68–1.22 и 0.64–0.82 мг·экв/г соответственно.

Таким образом, в ходе проведенных исследований установлено следующее:

- все полученные образцы кремнеземсодержащих Zr-Ti-сорбентов являются мезопористыми, доля макропор ( $d_{\text{пор}} > 50$  нм) в них не превышает 25 %, а микропор ( $d_{\text{пор}} < 2$  нм) – менее 5 %, при этом поры имеют преимущественно клиновидную форму с открытыми концами;
- сорбционная емкость синтезированных образцов кремнеземсодержащих Zr-Ti-сорбентов не зависит от содержания в них  $\text{SiO}_2$  в интервале 10-30 %;
- модификация полученных образцов в  $\text{H}^+$ -форму оказывает меньшее влияние на их сорбционную емкость, чем их перевод в  $\text{Na}^+$ -форму;
- сорбционная емкость кремнеземсодержащих Zr-Ti-сорбентов уменьшается в ряду  $\text{Cu}^{2+}$ - $\text{Cs}^+$ - $\text{Co}^{2+}$ - $\text{Sr}^{2+}$  и составляет 1.25-2.94, 1.05–1.56, 0.68-1.22 и 0.64-0.82 мг·экв/г соответственно.

*Автор выражает благодарность Д. В. Майорову за помощь в подготовке данного материала (ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Апатиты).*

## Литература

1. Рос. хим. журн.: [журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева] / Г. В. Мясоедова, В. А. Никашина. 2006. Т. L, № 5. С. 55-63.
2. Радиохимия / В. А. Боровинский, Е. В. Лызлова, Л. М. Рамазанов. 2001. Т. 43, № 1. С. 77-79.
3. Димова Л. М., Смирнов Г. И. Фосфаты металлов – ионообменники при глубокой очистке солей : учеб.-метод. Пособие. Иркутск: Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2009. 96 с.
4. Записки Горного института / В. И. Захаров [и др.]. 2005. Т. 165. С. 83-85.
5. Цветные металлы / В. И. Захаров [и др.]. 2011. № 11. С. 25-29.
6. Химическая технология / В. А. Матвеев, Д. В. Майоров. 2015. Т. 16, № 8. С. 494-500.

**А. Л. Попов, В. В. Нелюбова**

*Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, Белгород*

*E-mail: surrukin@gmail.com*

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО СЫРЬЯ КАК КОМПОНЕНТА КОМПОЗИЦИОННЫХ ВЯЖУЩИХ

Значительную часть территории России составляют регионы с суровыми природно-климатическими условиями, которые приводят к неблагоприятным последствиям для строительной отрасли, к числу которых относятся транспортные связи, удаленность и труднодоступность территорий и населенных пунктов, высокая стоимость проживания, повышенные затраты труда и материальных ресурсов. По этим причинам северные регионы, обладая большими запасами минерального сырья, имеют низкую степень промышленной освоенности разведанных месторождений. К числу активно развивающихся регионов РФ относится Якутия. На ее территории к настоящему времени известно более тысячи месторождений различного сырья, из них только около 200 активно разрабатываются.

В этих условиях наиболее доступным минеральным сырьем для производства новых строительных материалов являются речные пески. Река Лена, крупнейшая река России, имея множество притоков из больших рек, является главной транспортной артерией Якутии. Инфраструктура районов Восточной Сибири тесно связана с р. Лена, по которой они обеспечиваются основными жизненно важными товарами. Кроме нескольких крупных городов и производственных баз, по берегам Лены и ее притоков расположено множество месторождений песков в виде крупных песчаных кос.

В связи с этим рассматривается возможность применения речного песка р. Лена в модернизации производства автоклавного пенобетона, направленного на ресурсо- и энергосбережение в суровых климатических условиях Якутии.

На учебно-производственной базе Северо-Восточного федерального университета им. М. К. Аммосова запущено производство пенобетонных блоков автоклавного твердения и проведена его апробация [1, 2]. Однако для полномасштабного внедрения технологии в северных регионах страны необходимо сократить материалоемкость производства. Кроме того, предлагаемые материалы обладают удовлетворительными характеристиками, но это не позволяет использовать их для многоэтажных зданий. Одним из решений указанной проблемы служит использование композиционных вяжущих, эффективность которых доказана многочисленными исследованиями учеными БГТУ им. В. Г. Шухова [3-5 и др.], способных полностью или частично заменить постоянно возрастающий в цене портландцемент и дорогостоящую для региона известь с сохранением стабильно высоких физико-механических и теплофизических свойств.

Чтобы оценить возможность использования ленского песка для получения композиционного вяжущего в работе, изучали фазовый состав песка, его размолоспособность, а также производили оценку качества. Согласно данным рентгенофазового анализа (табл.1), пески характеризуются сложным полиминеральным составом, однако высокое содержание определенных минералов позволяет отнести сырье к кварц-полевошпатовым пескам. Стоит отметить существенное содержание аморфизованной фазы в составе образцов песка, что позволяет прогнозировать высокую активность песков по отношению к гидроксиду кальция, формируемому в процессе гидратации цемента и извести.

Таблица 1

Фазовый состав песка

Состав	Содержание, %	Состав	Содержание, %
Кварц	29.8	Биотит	1.1
Альбит	17.4	Роговая обманка	2.6
Микроклин	4.7	Гисмондин	1.1
Иллит	2.5	Аморфная фаза	40.8

Оценку пригодности песков как компонентов композиционных вяжущих проводили по методике, предложенной учеными БГТУ им. В. Г. Шухова. Для испытаний приготавливали ТМЦ-50 с удельной поверхностью около 500 м<sup>2</sup>/кг. Испытание активности ТМЦ проводили по ГОСТ 310.4-81. Результаты приведены в табл.2.

Таблица 2

Зависимость активности ТМЦ от генетического типа кварца

№ п/п	Кремнеземистый компонент в ТМЦ	$R_A^i$ , МПа	Коэффициент качества
1	Песок Вольского месторождения	32	1
2	Речной песок Ленского месторождения	30.16	0.94

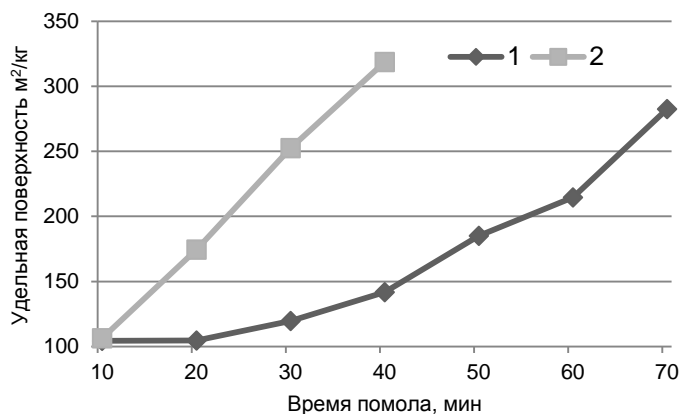
Коэффициент качества кремнеземистого компонента рассчитывается по формуле

$$\hat{E}_e = \frac{R_A^i}{R_A^{\hat{A}.i}},$$

где  $R_A^i$  – активность ТМЦ на изучаемом типе кварца, МПа;  $R_A^{\hat{A}.i}$  – активность на кварце песка Вольского происхождения (месторождения), МПа.

Рядом работ обоснована эффективность раздельного помола композиционных вяжущих: на первой стадии происходит измельчение песка до  $S_{уд} = 300-350 \text{ м}^2/\text{кг}$ , что соответствует удельной поверхности цемента; далее происходит совместно измельчение сырья до получения композиционного вяжущего. Себестоимость получаемых в работе связующих зависит от скорости измельчения компонентов, в связи с чем была изучена размолоспособность песка. Для сравнения в работе использован кварцевый песок Корочанского месторождения Белгородской обл. Для достоверности данных оба песка предварительно измельчались до удельной поверхности  $100 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Согласно полученным данным (рис.), песок Ленского месторождения характеризуется ускоренным временем достижения необходимой удельной поверхности по сравнению с классическим кварцевым песком, что обусловлено наличием в исследуемых песках полевых шпатов, твердость которых ниже по сравнению с кварцем, входящим в состав песка, и составляет 4-5 по шкале Мооса. Это способствует быстрому измельчению полевых шпатов, которые в дальнейшем выступают в качестве смазки на поверхности частиц кварца. Все это приводит к ускоренному измельчению (в 1.6 раза) песка Ленского месторождения по сравнению с кварцевым песком.



Кинетика измельчения кварцевых компонентов:

1 – кварцевый песок Корочанского месторождения; 2 – кварц-полевошпатовый песок р. Лена

По результатам испытаний показана возможность применения речного песка в качестве кремнеземистого компонента композиционных вяжущих. Ленский песок, несмотря на характерное для речных песков малое содержание кварца, не уступает в качестве кварцевым пескам благодаря естественной высокой степени очистки от глинистых и других посторонних включений.

Таким образом, предварительный анализ речного песка Ленского бассейна показал возможность использования его для получения эффективных композиционных вяжущих, применение которых позволит повысить прочностные свойства ячеистого композита при сохранении теплоизоляционной способности.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 14-43-08020.*

## Литература

1. Местников А. Е., Семенов С. С., Федоров В. И. Производство и применение пенобетона автоклавного твердения в условиях Якутии // *Фундаментальные исследования*. 2015. № 12-3. С. 490-494.
2. Структура и свойства пенобетона автоклавного твердения на основе кварц-полевошпатовых песков Ленского бассейна / А. Е. Местников [и др.] // *Перспективные материалы в технике и строительстве: материалы II Всерос. науч. конф. молодых ученых с междунар. участием*. Томск, 2015. С. 482-485.
3. Перспективы использования вулканического песка Эквадора для производства мелкозернистых бетонов / В. В. Строкова [и др.] // *Строительные материалы*. 2009. № 2. С. 32-33.
4. К проблеме повышения эффективности композиционных вяжущих / В. С. Лесовик [и др.] // *Вестник Белгород. гос. технол. ун-та им. В. Г. Шухова*. 2009. № 1. С. 30-33.
5. Строкова В. В., Жерновский И. В., Фоменко Ю. В. О влиянии размерных параметров полиморфных модификаций кварца на его активность в композиционных вяжущих // *Вестник Белгород. гос. технол. ун-та им. В. Г. Шухова*. 2007. № 3. С. 72-73.
6. Трунов П. В. Перспективы использования вулканического туфа Камчатки в качестве кремнеземистого компонента композиционных вяжущих // *Фундаментальные исследования*. 2014. № 3-3. С. 490-494.

## ОЧИСТКА ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ОТ ПРИМЕСЕЙ

Данная работа выполнена в лаборатории № 21 по просьбе фирмы «Спец-Техника» (г. Москва), занимающейся производством оборудования для пиролиза и пиролизом шин.

Динамичный рост парка автомобилей во всех развитых странах приводит к постоянному накоплению изношенных автомобильных шин. Вышедшие из эксплуатации шины являются источником длительного загрязнения окружающей среды по нескольким причинам: шины не подвергаются биологическому разложению; шины огнеопасны, в случае возгорания погасить их достаточно сложно; при складировании они являются идеальным местом размножения грызунов, кровососущих насекомых и служат источником инфекционных заболеваний.

Вместе с тем, автомобильные шины содержат в себе ценное сырье: каучук, металл, текстильный корд. Проблема переработки изношенных автомобильных шин и вышедших из эксплуатации резинотехнических изделий имеет большое экологическое и экономическое значение. Одна тонна автошин содержит приблизительно 700 кг резины, которую, благодаря новым технологиям, можно использовать для производства топлива, резинотехнических изделий и материалов строительного назначения [1].

Одним из эффективных методов переработки шин является безкислородный пиролиз [2]. Он представляет собой процесс термического разложения содержащихся в шинах органических соединений без доступа кислорода. Одним из продуктов пиролиза является технический углерод, который используется в качестве наполнителя в производстве неответственных резин, транспортерных лент, технических пластин и многого другого. Так же он является пигментом для производства красок. Технический углерод более низкого качества широко используется в строительстве (из него делается тротуарная плитка, бетонные изделия и кирпич).

Целью наших исследований было произвести очистку технического углерода, получаемого при пиролизе шин, от примесей для дальнейшего использования в производстве автомобильных шин и других областях.

Поскольку технический углерод получается с использованием специфического сырья, то он содержит помимо примесей, вводимых в процессе получения шин (соединения цинка, серы и др.), дополнительно механические примеси, накопленные в процессе их эксплуатации. Состав исходного технического углерода (основные примеси) приведен ниже (табл.1). Анализ образца проводили с использованием химических и физико-химических методов анализа по методикам аналитической службы института.

Таблица 1

Основные примеси, вводимые в процессе получения шин

Компоненты	C	S	Zn	Al	Зольность, %
Содержание, %	83.1	3.23	1.05	0.21	13.50

Для выполнения поставленной задачи использовали химические методы очистки технического углерода. На основании существующих литературных данных по исследуемой проблеме были выбраны реагенты, которые могли бы активно взаимодействовать с примесными компонентами и способствовать их удалению из технического углерода. В частности, соляная кислота растворяет соединения алюминия, магния, кальция, цинка и частично даже аморфный кремнезем.

Реагенты:

- кристаллический гидрофторид аммония  $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$  в виде 20 %-го раствора;
- концентрированная соляная кислота (37.5 %  $\text{HCl}$ ) в виде раствора, содержащего 50 и 100 г/л  $\text{HCl}$ .

Методика эксперимента заключалась в следующем. Раствор реагента помещали в стеклянную коническую колбу, которую устанавливали на магнитную мешалку, в колбу постепенно при перемешивании добавляли порошок технического углерода до заданного отношения твердой и жидкой фаз (по массе). Полученную суспензию нагревали до определенной температуры (90-95 °С) и выдерживали в течение 2.5-3 ч. За указанное время происходит выщелачивание растворимых

соединений в жидкую фазу. Можно проводить процесс и при кипении суспензии, но это сопровождается сильным испарением жидкой фазы. По окончании нагревания суспензия охлаждается, фильтрованием под вакуумом (воронка Бюхнера и колба Бюнзена) отделяется жидкая фаза. Полученный осадок отмывается водой от кислого раствора и сушится при температуре 110-120 °С. Полученные при проведении эксперимента результаты приведены в табл.2.

Основная характеристика степени очистки – зольность продукта. Она определялась по методике, приведенной в ГОСТ 25699.8-90 [3]. Кварцевый тигель помещают в муфельную печь и прокаливают при температуре 900-950 °С в течение 30 мин. Затем помещают в эксикатор, охлаждают до комнатной температуры и взвешивают с точностью до четвертого десятичного знака. Взвешивают 2 г предварительно высушенного технического углерода (температура – 105 °С) и тигель с анализируемой пробой помещают в печь, где выдерживают ее при температуре 900-950 °С в течение 4 ч. После чего тигель с золой охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Зольность в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \cdot 100,$$

где  $m_0$  – масса тигля, г;  $m_1$  и  $m_2$  – масса тигля с пробой технического углерода и золой соответственно, г.

Таблица 2

Результаты очистки технического углерода

№ п/п	Реагент	T:V <sub>ж</sub>	Температура, °С	Время, ч	Зольность, %
1 <sub>исх</sub>	-	-	-	-	13.50
2	(NH <sub>4</sub> )HF <sub>2</sub> 20 %-й раствор	1:5	90-95	2.5	9.52
3	(NH <sub>4</sub> )HF <sub>2</sub> 20 %-й раствор	1:4	90-95	2.5	10.12
4	(NH <sub>4</sub> )HF <sub>2</sub> 20 %-й раствор	1:2	90-95	2.5	10.91
5	HCl раствор 50 г/л	1:10	90-95	3	4.50
6	HCl раствор 50 г/л	1:8	90-95	3	4.63
7	HCl раствор 100 г/л	1:10	90-95	3	4.21
8*	HCl раствор 50 г/л	1:10	90-95	3	4.07

\* Исходная зола после механоактивации.

Использование для очистки технического углерода фторсодержащего раствора оказалось неэффективным, зольность снизилась примерно на 25 %. По-видимому, для удаления кремния выбранные условия не подходят. Процесс требует более высоких температур, повышенного давления, т. е. использования автоклава [4].

Использование для очистки соляной кислоты оказалось более эффективным (табл.3). Степень очистки в малой степени зависит от концентрации кислоты и составляет в среднем 70 %.

Таблица 3

Химический состав очищенного соляной кислотой (50 г/л HCl) технического углерода

Компоненты	C	S	Zn	Al	Mg	Зольность, %
Содержание, %	92.3	1.12	0.15	0.16	0.09	4.50

Анализ состава *зольного остатка*, очищенного соляной кислотой технического углерода показал, что остаточное содержание в нем углерода не превышает 0.05 %, а фазовый состав представлен практически одной фазой – кварцем, т. е. механической примесью, присутствующей в исходном для пиролиза сырье. На рис.1 приведена рентгенограмма зольного остатка, подтверждающая наличие в золе кварца.

Далее были проведены исследования с целью уменьшения расхода соляной кислоты, используемой для очистки, за счет применения ее в обороте на операции выщелачивания. Для проведения опытов была выбрана соляная кислота с концентрацией 50 г/л HCl, соотношение T:V<sub>ж</sub> = 1:8-10. При первичном использовании кислоты зольность составляла 4.2 (для T:V<sub>ж</sub> = 1:8) и 4.5 % (для

$T:V_{\text{ж}} = 1:10$ ). Обратную кислоту «доукрепляли» до необходимой концентрации добавкой концентрированной HCl и использовали на операции выщелачивания. Установлено, что кислоту в обороте можно использовать только один раз, далее зольность технического углерода повышается до 6 %. Повышается в нем и остаточная концентрация серы с 0.9 до 1.2 %, что нежелательно.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при выщелачивании из технического углерода извлекаются перечисленные выше примеси за исключением механической примеси кварца, который попадает в исходное сырье (отработанные шины) за счет их эксплуатации. Для снижения зольности к требуемому по ГОСТУ значению (до  $\leq 1$  %) необходимо проводить более тщательную отмывку исходного сырья. Выщелачивание можно проводить обратным раствором соляной кислоты не более одного раза. Предложена схема очистки технического углерода и ее аппаратное оформление (рис.2).

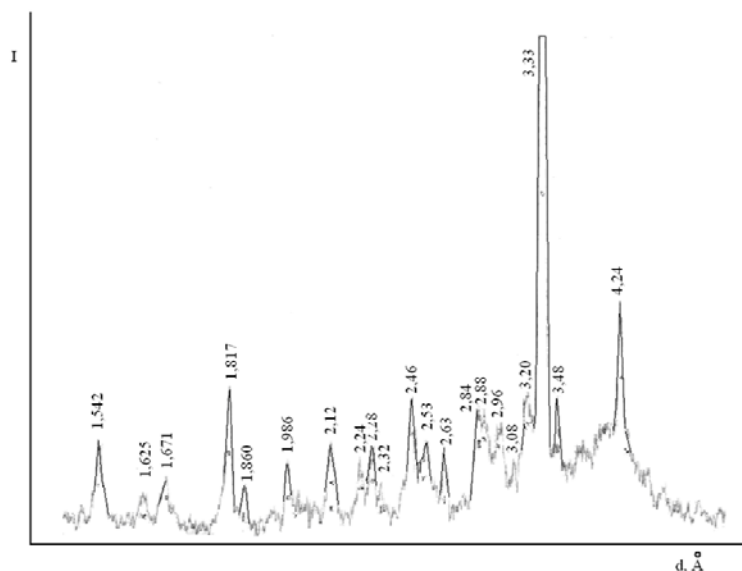


Рис.1. Рентгенограмма зольного остатка

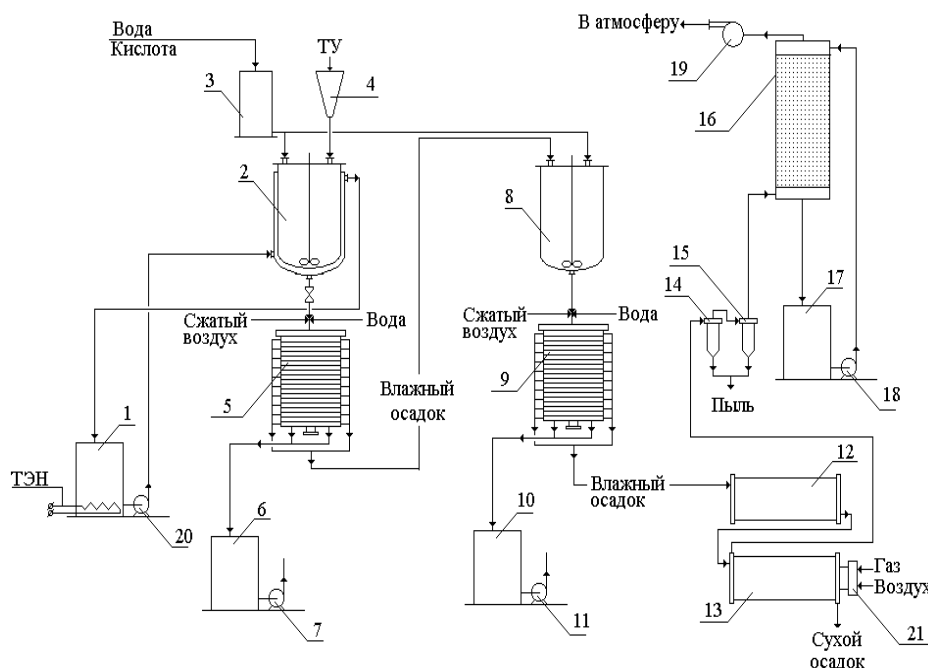


Рис.2. Принципиальная технологическая схема очистки технического углерода:

- 1 – реактор-нагреватель (тен); 2 – реактор; 3 – мерник; 4 – мерник ТУ; 5, 9 – фильтр-пресс или нутч-фильтр; 6, 10, 17 – баки-сборники; 7, 11, 18, 20 – насосы; 8 – реактор; 12 – гранулятор; 13 – барабанная сушилка; 14, 15 – циклоны; 16 – скруббер; 19 – воздуходувка; 21 – топка



## Литература

1. Могилевкин И. А. Мировой транспорт: время перемен // Мировая экономика и международные отношения. 1999. № 8. С. 59-63.
2. Чич С. К. Пиролиз как оптимальный метод утилизации отработанных автомобильных шин // Новые технологии. 2009. №3. С. 23-27.
3. ГОСТ 25699.8-90 (СТ СЭВ 2129-89) Углерод технический для производства резины // Методы испытаний: сборник ГОСТов. М.: Изд-во стандартов, 1990. С. 45-47.
4. Распределение золота при переработке графитовых пород Тургеневского месторождения // А. И. Ханчук [и др.] // Хим. технология. 2010. Т. 11, № 12. С. 751-754.

*М. Н. Сивальнева, В. В. Строкова, И. Н. Капусти*

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород*

## МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФИБРОПЕНОБЕТОННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ВЯЖУЩЕГО

Качество ячеистых материалов во многом определяется состоянием структуры композитов, которая находится в существенной зависимости от структурных характеристик сырьевых компонентов и особенностей их взаимодействия. В работе представлены результаты исследований микроструктуры<sup>5</sup> пенобетона на основе бесцементного наноструктурированного вяжущего (НВ), армированного базальтовой и полимерной (волокно строительное микроармирующее – ВСМ) фибрами [1, 2]. В работах [3.5] рассмотрена структурообразующая роль фиброволокон за счет стабилизации структуры пенобетонных композитов на микроуровне. Данный эффект обоснован способностью волокон, длина которых превышает размеры их поперечного сечения, искривляться под действием поверхностных сил, развивающихся в смесях при перемешивании компонентов, и удерживать систему в первоначальном состоянии без значительных усадочных деформаций. Тем самым повышается устойчивость системы, снижается действие внутренних деструктивных процессов в период структурообразования и твердения. Важным фактором является оценка ячеистой структуры материала в зонах контакта «матрица – волокно» и порового пространства.

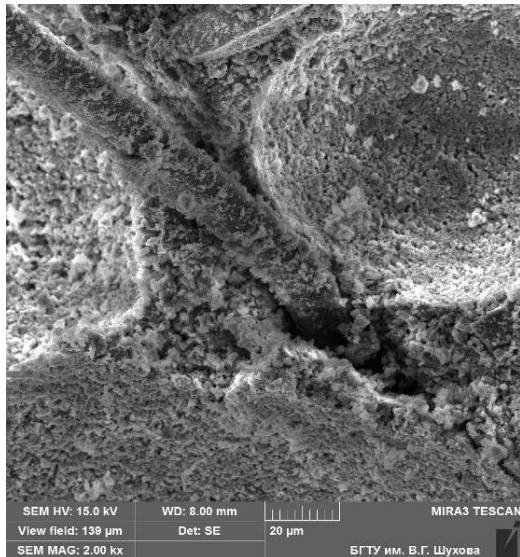
На микрофотографиях видно, что поровая структура ячеистого бетона, армированного базальтовой фиброй, характеризуется наличием пор сферической формы с четкими границами между ними, что подтверждает положительное влияние микроармирующих компонентов на процессы формирования структуры в пеноматериалах (рис.1а). Фибра, имея гибкие и эластичные волокна, обеспечивает их расположение в системе между порами и выступает в качестве направляющего элемента, вокруг которого сконцентрированы ячейки, расположенные максимально близко друг к другу. Но волокнистые добавки, ввиду хаотичного распределения, не всегда имеют упорядоченное распределение пор относительно волокна, поэтому возможны случаи, когда фибра проходит сквозь пору. При этом армирующий эффект сохраняется и минимизирует негативное влияние на прочностные характеристики материала от нарушения целостности пор.

Базальтовая фибра выступает в качестве подложки для направленной кристаллизации кварцевых новообразований (рис.1б, в). При получении скола образец подвергался механическому внешнему воздействию, в результате которого произошло выдергивание волокон из матричной системы композита. В результате поверхность выдернутого волокна усыпана конгломератами частиц, представляющих собой оставшиеся фрагменты межпоровой перегородки, что свидетельствует о высокой степени адгезии базальтового волокна и силикатной матрицы НВ. Данный процесс обусловлен эпитаксиальным ростом и формированием кварц-полевошпатовых сростаний, характеризующихся прочным сцеплением с основной матрицей ячеистого композита [6].

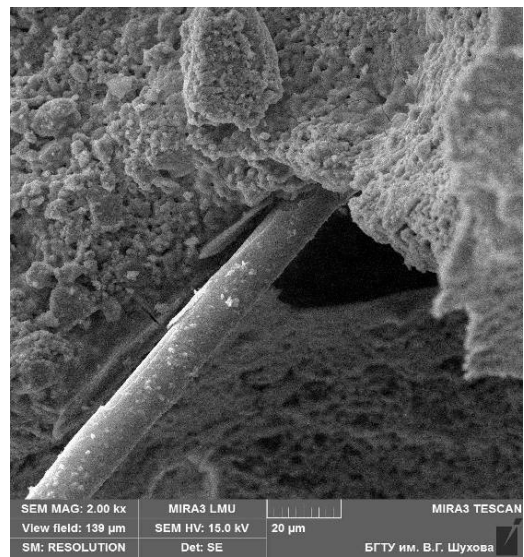
На образцах пенобетона, армированного полимерной фиброй, наблюдаются незначительные скопления агрегатов микрочастиц вяжущего с неоднородным распределением (рис.1, г-е), при этом некоторые области волокна имеют гладкую и чистую поверхность (рис.1е). Поверхность фибры ВСМ отличается незначительной рельефностью, наличие которой определяет слабую адгезию за счет механического сцепления с минеральной матрицей ячеистого композита.

---

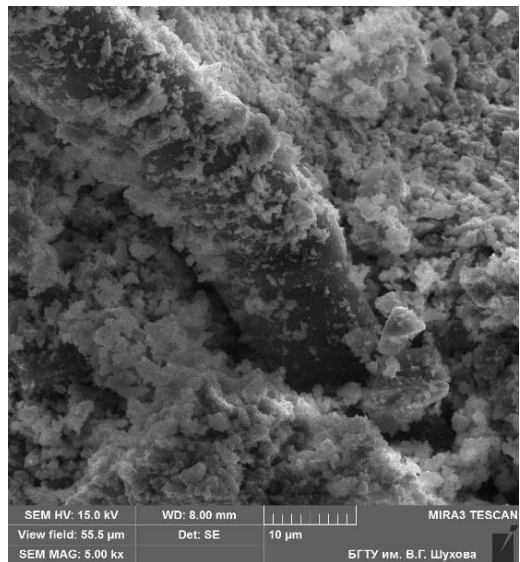
<sup>5</sup>Анализ микроструктуры фибропенобетона производился с использованием растрового электронного микроскопа Mira Tescan на базе Центра коллективного пользования БГТУ им. В. Г. Шухова.



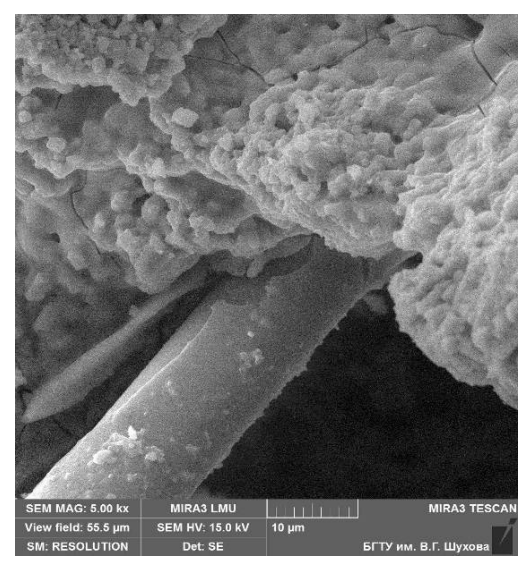
*a*



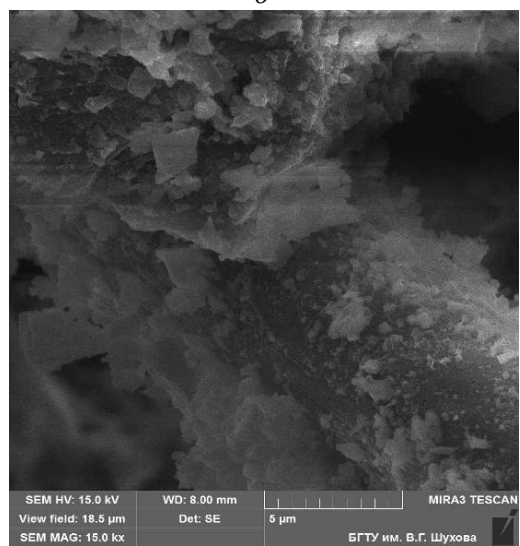
*z*



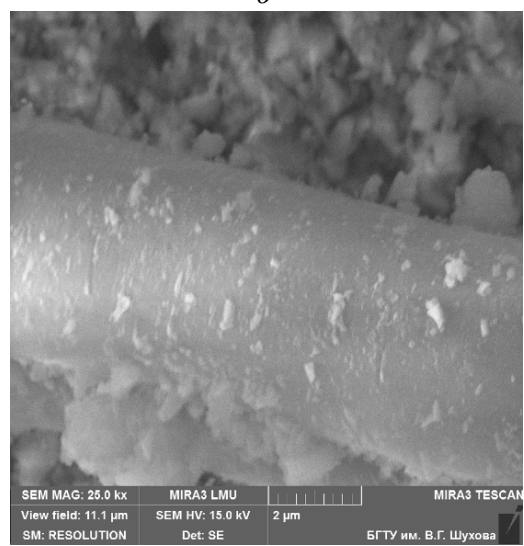
*б*



*д*



*в*



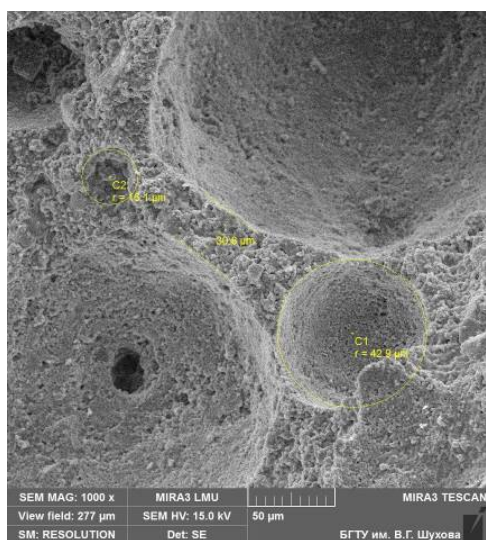
*е*

Рис.1. Микроструктура участков контакта фибры с матрицей:  
*a, б, в* – базальтовая фибра; *z, д, е* – полимерная фибра ВСМ

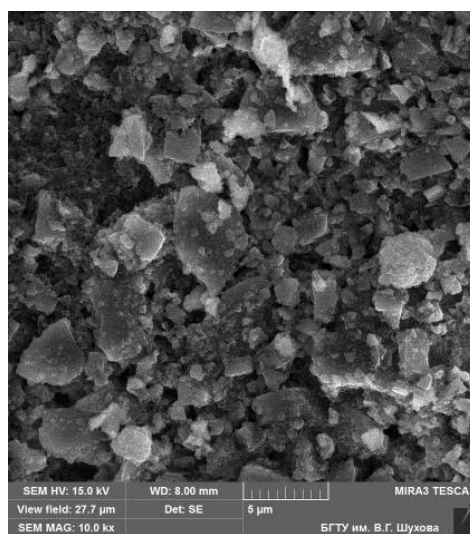
Оценка структуры межпоровых перегородок и внутрипорового пространства армированного пенобетона также является определяющим фактором качества ячеистых композитов.

Бесцементный фибропенобетон с применением базальтового волокна характеризуется выраженной ячеистой структурой с порами полидисперсного размера (рис.2а). Основную массу композита представляют частицы кварца, характеризующиеся обломочной и угловатой формой частиц. Межпоровая перегородка, толщина которой находится в пределах 30 мкм, и поверхность поры сложены мелкодисперсным кварцем с высокой степенью плотности упаковки (рис.2б). О степени сцепления и, следовательно, прочности композита можно судить по расположению и характеру взаимодействия минеральных частиц вяжущего между собой.

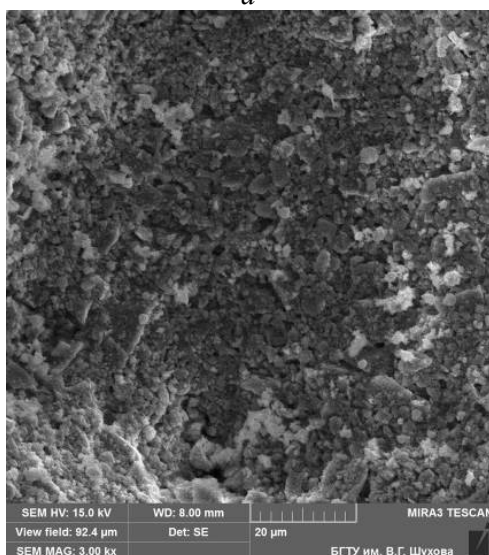
Образцы фибропенобетона на основе НВ с фиброй ВСМ характеризуются аналогичными микроструктурными особенностями. Пористая структура представлена ячейками преимущественно сферической формы, присутствуют также элементы полиэдрической формы, средние размеры которых находятся в диапазоне 100-300 мкм (рис.2в, з). Поровые структуры представлены полидисперсной матрицей из частиц кварца, слагающих плотную структуру ячеистого композита.



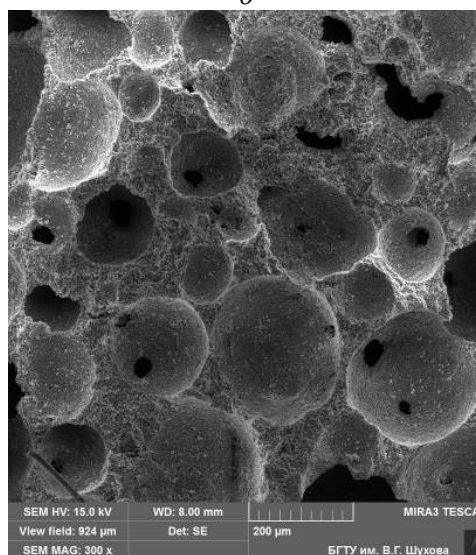
*а*



*б*



*з*



*в*

Рис.2. Микроструктура межпористых перегородок и поверхности пор фибропенобетона на основе НВ:  
*а* – с базальтовой фиброй (внутрипоровое пространство); *б* – с базальтовой фиброй (поверхность поры); *в* – с фиброй ВСМ (внутрипоровое пространство); *з* – с фиброй ВСМ (поверхность поры)

Таким образом, исследование структуры фибропенобетонных бесцементных композитов на микрометрическом уровне позволило определить положительное воздействие армирующих компонентов. Данное действие обуславливается характером сцепления компонентов: полимерная фибра ВСМ представляет слабую степень контакта с основной матрицей композита, вызванную механическим сцеплением; базальтовая фибра проявляет высокую степень взаимодействия за счет химического сродства, что приводит к формированию кристаллических новообразований. В результате формируется рациональная пористая структура материала с высокими эксплуатационными и теплоизолирующими характеристиками.

*Работа выполнена при реализации Программы стратегического развития БГТУ им. В. Г. Шухова.*

### **Литература**

1. Оценка эффективности применения наноструктурированного вяжущего при получении легковесных ячеистых композитов / В. В. Строкова [и др.] // Вестник Белгород. гос. технол. ун-та им. В. Г. Шухова. 2011. № 4. С. 48-51.
2. Череватова А. В., Строкова В. В., Жерновский И. В. Минеральные наноструктурированные вяжущие. Природа, технология и перспективы применения: монография. Белгород: Изд-во БГТУ, 2010. 161 с.
3. Анализ структуры фибропенобетонов на микроуровне / Л. В. Моргун [и др.] // Научный вестник Воронеж. гос. арх.-строит. ун-та. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения. 2013. № 7. С. 140-144.
4. Моргун Л. В., Моргун В. Н. Влияние дисперсного армирования на агрегативную устойчивость пенобетонных смесей // Строительные материалы. 2003. № 1. С. 33-35.
5. Жуков А. Д., Рудницкая В. А., Смирнова Т. В. Армирующие волокна в технологии бетонов // Вестник МГСУ. 2012. № 4. С. 160-163.
6. Особенности взаимодействия базальтовой фибры и матричной системы наноструктурированного вяжущего при твердении / М. Н. Сивальнева [и др.] // Экспериментальная петрология, минералогия и геохимия: сб. материалов VI Всерос. шк. молодых ученых. Черногловка: ИНХФ РАН, 2015. С. 75-77.

***Н. С. Скорикова, Д. С. Крупянский, А. Д. Фофанов***

*Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск*

*E-mail:nielev@petrsu.ru*

### **АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В КСЕРОГЕЛЯХ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА**

Целью данной работы был поиск наиболее корректного способа описания структурных неоднородностей в синтезированных с использованием золь-гель-технологии ксерогелях на основе жидкого стекла (ЖС), представляющих собой многокомпонентные аморфные и аморфно-кристаллические системы. Присутствие в образцах указанных неоднородностей было выявлено при проведении рентгенографических исследований, результаты которых представлены в работе [1]. Об их наличии свидетельствовали следующие факторы. Во-первых, на всех дифракционных картинах, полученных от указанных систем, наблюдался дополнительный диффузный максимум под малыми углами рассеяния. Положение и интенсивность данного пика изменялось в зависимости от условий синтеза, хранения и под влиянием различных добавок-модификаторов. Во-вторых, анализ рассчитанных из эксперимента характеристик ближнего порядка (координационных чисел, радиусов координационных сфер и их размытий) выявил несоответствие последних в исследуемых образцах с таковыми в кристаллических фазах того же химического состава. Кроме того, отсутствовало возрастание размытий координационных сфер, характерное для жидкостей и аморфных материалов, с ростом их радиусов.

Качественное и, в некотором роде, количественное (в условных концентрациях) описание неоднородностей, как по составу, так и по структурной организации областей ближнего упорядочения возможно в рамках модели механической смеси ультрамалых кристаллитов различной

природы. Суть метода заключается в построении моделей в виде скоплений атомных кластеров различных форм, размеров и структуры и последующем сопоставлении полученных экспериментальных кривых рассеяния  $I(S)$ ,  $S$ -взвешенных интерференционных функций  $H(S)$  и функций радиального распределения атомов с теоретически рассчитанными для структурных моделей.

Для расчета распределения интенсивности рассеяния кластерами и их группами использовалась программа, алгоритм которой описан в работе [2], расчет проводился по модифицированной формуле Дебая:

$$I(S) = \sum_{i=1}^N f_i^2 + \sum_{i=1}^{N_{\max}} (f_{pi}^* f_{qi} + f_{pi} f_{qi}^*) N_{ri} \frac{\sin(Sr)}{(Sr)} \exp(-0,5\sigma_i^2 S^2), \quad (1)$$

где первое слагаемое описывает независимое рассеяние атомами кластера ( $N$  – число атомов в формульной единице,  $f_i$  – функция атомного рассеяния  $i$ -го атома), а второе обусловлено интерференцией рассеянных волн ( $f_{pi}, f_{qi}$  – функции атомного рассеяния для атомов, образующих пару с расстоянием  $r_i$ ,  $N_{\max}$  – число различных межатомных расстояний  $r_i$ ,  $N_{ri}$  – количество пар атомов в кластере, находящихся на одном и том же «среднем» расстоянии  $r_i$  друг от друга,  $\sigma_i$  – дисперсия  $r_i$ ),  $S$  – модуль дифракционного вектора.

В работе [1] с использованием вышеописанного метода были подобраны модели для образцов ксерогелей на основе жидкого стекла в исходном состоянии и после их модификации солями металлов  $TiC_2O_5$ ,  $NiSO_4$ ,  $CoSO_4$  и  $FeCl_2$ . Так, например, для системы ЖС-Тi на основании сравнения картин рассеяния, рассчитанных для различных модельных кластеров, с экспериментальной кривой было установлено, что модель «механической смеси» может состоять из кристаллитов состава  $Na_2Si_3O_7$ ,  $\alpha-SiO_2$ ,  $TiO_2$  (анатаз),  $Na_2C_2O_4$  и  $Ti_2C_2O_9H_4$ . Варьированием форм и размеров указанных кластеров, а также коэффициентов для расчета итоговой  $I(S)$  была подобрана модель, условные концентрации для которой равны: 18 % –  $Na_2Si_3O_7$ , 33 % –  $\alpha-SiO_2$ , 25 % –  $TiO_2$  (анатаз), 15 % –  $Na_2C_2O_4$ , 10 % –  $Ti_2C_2O_9H_4$ . На рис. 1 приведены кривые  $I(S)$  экспериментального образца ЖС-Тi (а) и сформированного модельного объекта (б). Для данного варианта модели структурный профильный фактор недостоверности составил 6,8 %.

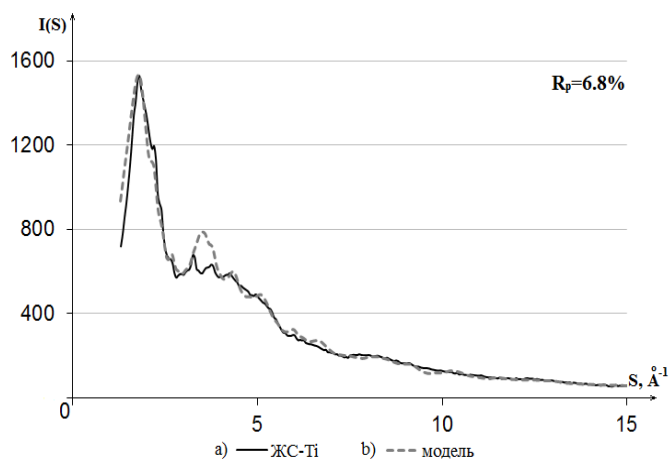


Рис. 1. Кривые распределения интенсивности рассеяния (в электронных единицах) для образца ксерогеля (а), модифицированного оксалатом титана, и модельного объекта (б)

Таким образом, в работе [1] были показаны модели, представляющие собой совокупности хаотически разориентированных кристаллитов различной природы, удовлетворительно описывающие структурно-неоднородное состояние указанных материалов в пределах первых координационных сфер. Кроме того, установлено, что тип возникающих неоднородностей определяется как катионом металла-модификатора, так и анионом соли. В частности, катионы натрия в процессе модифицирования взаимодействуют с анионами солей, чем вызывают возрастание доли областей когерентного рассеяния, обедненных натрием. Последний вывод сделан на основании сравнения условных концентраций, рассчитанных для моделей. Хотя анализ структурных неоднородностей в рамках модели хаотически разориентированных кристаллитов дает немало важной информации, однако целый ряд вопросов, таких как, например, характер пространственного

расположения областей ближнего упорядочения, организованных по типу тех или иных кристаллитов, а также характер их состыковки друг с другом, остается открытым.

Другой способ качественного, а также количественного, описания структурных неоднородностей основан на применении метода молекулярной динамики (МД) в сочетании с элементами теории графов. В ходе проводимых МД экспериментов поиск структурной модели осуществлялся путем самоорганизации системы, т. е. стартуя от полного беспорядка (случайная засылка атомов в заданный объем). При этом стартовые конфигурации брались различного типа: как с равномерным распределением атомов по объему кластера, так и с неравномерным. Для описания межатомных взаимодействий использовался потенциал в форме Борна – Хиггинза – Майера:

$$U_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6}, \quad (2)$$

где  $r$ ,  $q_i$  и  $q_j$  – расстояние между ионами сортов  $i$  и  $j$  и их заряды,  $A_{ij}$ ,  $\rho_{ij}$  и  $C_{ij}$  – коэффициенты, значения которых брались из литературных данных.

Сравнительный анализ модельных кластеров, представляющих собой многоатомные неупорядоченные системы, – задача сложная. По этой причине был разработан метод, использующий теорию графов и состоящий из нескольких этапов. Первым шагом (рис.2а) является поиск упорядоченных групп атомов (например, координационных многогранников) в исходном кластере с помощью специального алгоритма [3] (рис.2б). Вторым шагом является поиск атомов, принадлежащих к нескольким группам; группы, содержащие общие атомы, рассматриваются как связанные между собой. Следующим шагом является построение графа G. Каждая найденная группа связывается с вершиной графа. Ребро соединяет две вершины, если соответствующие группы связаны (рис.2в). Последним шагом является вычисление топологических инвариантов для графа G. Они используются для описания атомной структуры анализируемой модели.

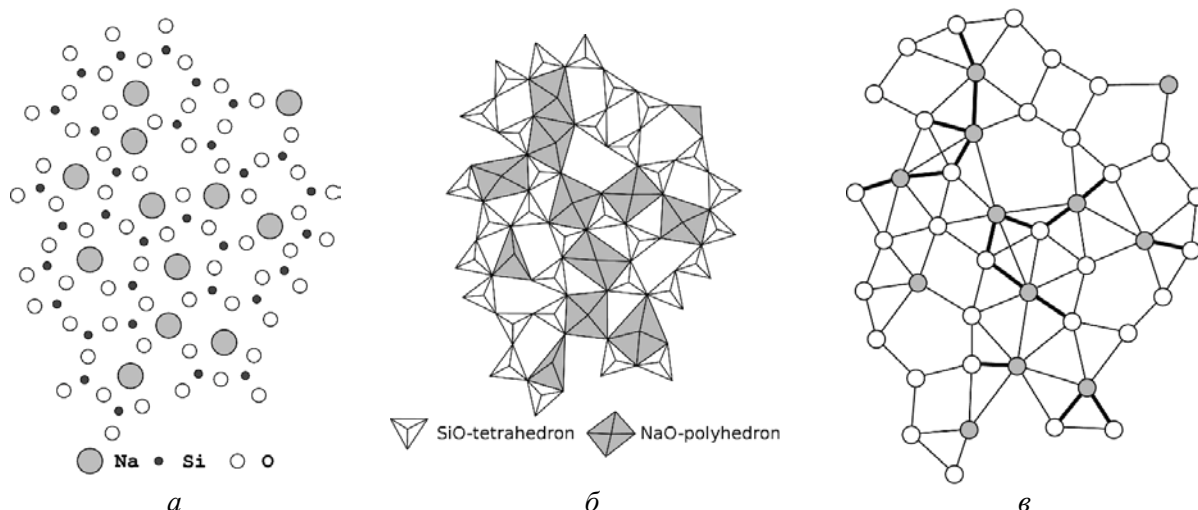


Рис.2. Этапы поиска топологических инвариантов графа (на примере кластера состава  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ )

Так метод, основанный на теории графов, был использован для анализа распределения кобальта в структуре двух образцов ксерогелей на основе жидкого стекла, модифицированного кобальтом. Начальная конфигурация первого кластера (А) представляла собой случайное распределение 1120 атомов Na, Si, O и Co в сферическом объеме радиуса 20 Å. Межатомные расстояния были не менее 2 Å. Второй кластер (Б) представляла собой сферу радиуса 15 Å, который содержал 960 атомов Na, Si и O и был окружен слоем толщиной 2 Å из 160 атомов Co и O. Оба кластера отвечали химическому составу  $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_8\text{Co}$ . Метод показал, что в случае кластера А единый каркас из кремнекислородных тетраэдров не сформировался. Соответствующий граф содержал набор небольших связанных компонент (рис.3). Но для кластера В график содержал крупную компоненту, включающую в себя более 76 % вершин. Причина в том, что происходит внедрение Co в SiO-матрицу кластера А с образованием Si-O-Co-O ... связей.

Кроме того, что разработанный метод позволяет количественно описать структуру сформированных в ходе МД-эксперимента кластеров, он также позволяет оценить влияние локального химического состава в области соприкосновения наночастиц ЖС на степень их срастания. Был проведен МД-эксперимент с двумя сферическими частицами, состав которых в первом случае

соответствовал формуле  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  (модель А), во втором –  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{CoO}$  (модель Б). Модельные кластеры первой группы (модель А) были получены следующим образом. Каждая стартовая конфигурация состояла из двух сферических частиц, поверхности которых были сближены на расстояние 2 Å. Частицы представляли собой сферы с радиусом 16 Å, состоящие из случайно распределенных по объему 200 атомов Na, 300 атомов Si и 700 атомов O. Во втором случае (модель Б) стартовая конфигурация каждого модельного кластера так же представляла собой систему из двух частиц. Каждая частица представляла собой сферу состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  с радиусом 16 Å, формируемую описанным выше способом. Затем вокруг сферы был сформирован слой толщиной 2 Å, в котором случайным образом были размещены 100 атомов Co и 100 атомов O. Две частицы были расположены друг относительно друга таким образом, чтобы минимальное расстояние между их поверхностями составляло 2 Å. Всего для каждой из моделей А и Б было построено по 200 стартовых конфигураций, которые также были отрелаксированы методом молекулярной динамики в течение 500 000 временных шагов. В ходе МД-эксперимента форма частиц меняется, кроме того, наблюдается сближение частиц и формирование слоя атомов, лежащих на границе между ними. Для кластеров модели Б характерно значительно меньшее изменение формы сферических частиц.

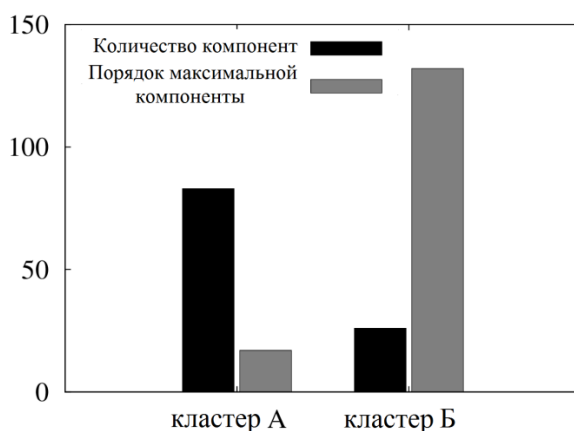


Рис.3. Инварианты, характеризующие связность графа

Анализ структуры сообществ в графах G, описывающих структуру кремнекислородного каркаса, показал высокую степень соответствия выявленных сообществ двум сферическим частицам. В среднем менее 1.5 % координационных многогранников было классифицировано ошибочно идентифицированными. На рис.4 представлен граф, построенный для одного из кластеров модели А: вершины сгруппированы в соответствии с принадлежностью к двум выявленным сообществам.

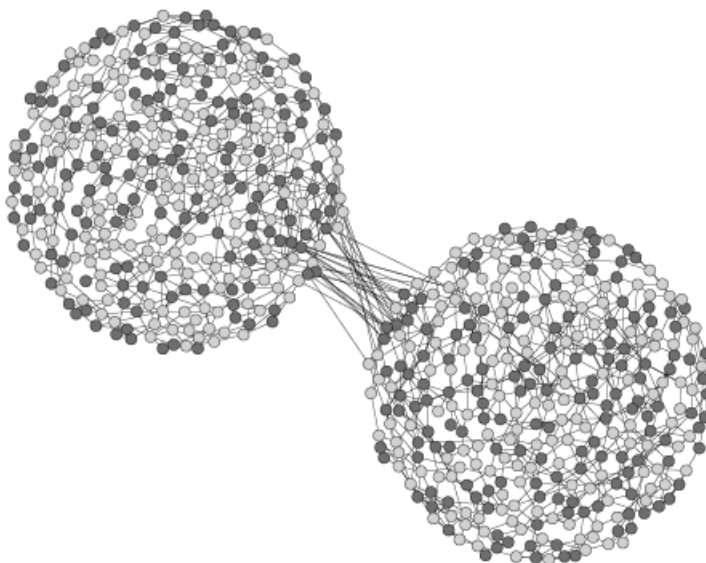
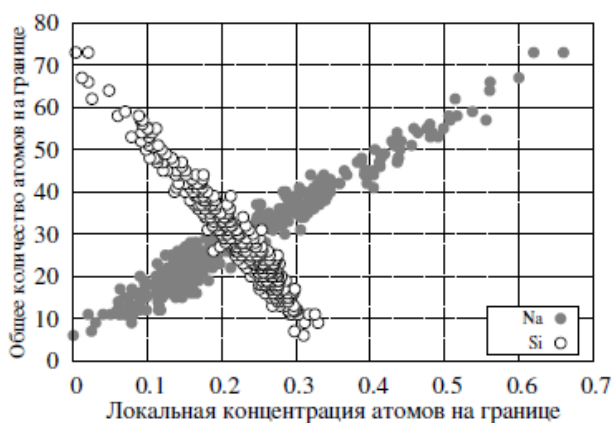
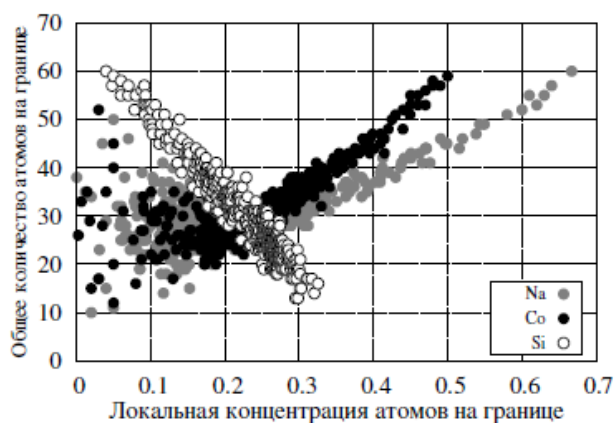


Рис.4. Граф G: вершины двух сообществ сгруппированы вместе

Так как каждая вершина графа G соответствует определенному набору атомов, то каждый атом кластера можно отнести к одной из трех групп, первые две из которых составляют сферические частицы, а третья – границу между ними. Результаты анализа выявленных граничных областей в кластерах моделей А и Б свидетельствуют о наличии зависимости между степенью «срастания» двух сферических частиц и локальным химическим составом в области их соприкосновения. Соответствующие диаграммы представлены на рис.5. Видно, что для кластеров обеих моделей повышение локальной концентрации атомов Si приводит к формированию относительно небольшого количества связей между сферическими частицами. В данном случае жесткий SiO-каркас, формирующийся на границе, противодействует дальнейшему сближению частиц. Напротив, более подвижные атомы Na и Co быстро заполняют пространство между частицами. В кластерах модели Б при низких локальных концентрациях (менее 20 %) этих атомов корреляция нарушается, что свидетельствует об их качественно однообразном поведении. Лишь при выделении одного доминирующего сорта атомов (более 20 %) зависимость приобретает четкий характер.



Модель А



Модель Б

Рис.5. Зависимость общего количества атомов, формирующих границу между сферическими частицами, от локального химического состава этой области

В заключение следует отметить, что исследование структурных неоднородностей в многокомпонентных аморфных и аморфнокристаллических системах с помощью метода молекулярной динамики в сочетании с элементами теории графов представляется наиболее перспективным, нежели таковое в рамках модели хаотически разориентированных кристаллитов, так как позволяет проводить оценку не только структурного состояния в области ближнего упорядочения, но и на более высоких уровнях организации.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 16-32-00137 мол\_а, в том числе при поддержке Программы стратегического развития ПетрГУ на 2012–2016 гг.*

### Литература

1. Скорикова Н. С. Рентгенографическое исследование высокодисперсных модифицированных кремнеземных порошков, синтезированных на основе жидкого стекла: автореферат дис. ... канд. физ.-мат. наук. Петрозаводск, 2015. 149 с.
2. Фофанов А. Д. Структура и ближний порядок в кислород- и углеродсодержащих системах с особыми свойствами: дис. докт. физ.-мат. наук. М.: Изд-во МГУ, 1998. 343 с.
3. Крупянский Д. С., Фофанов А. Д. Алгоритм поиска точечных подмножеств и его применение для анализа атомной структуры модельных кластеров // Вестник Юж.-Урал. гос. ун-та. Сер. Математическое моделирование и программирование. 2014. Т. 7, № 2. С. 46-54.



## ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ И ПРИРОДНЫХ ВОД

На сегодняшний день большую роль играют поиски способов для очистки сточных вод от тяжелых металлов. Огромный вклад в негативное техногенное воздействие на окружающую среду вносят предприятия металлургической промышленности за счет сбросов водоотлива и увеличения хвостохранилищ. Очистка сточных и природных вод является актуальной проблемой как нашей области, других регионов России и стран, так и человечества в целом. Исследователи стараются разработать и внедрить в использование легкодоступные, эффективные, качественные, дешевые материалы для очистки вод. Оптимальным решением для очистки вод может стать применение геохимических барьеров на основе природных минералов, отходов горнодобывающей промышленности, продуктов переработки руд и концентратов, хвостов обогащения производств, также обеспечивающих доизвлечение ценных компонентов.

А. И. Перельман отмечал: «Геохимические барьеры – это те участки земной коры, где на коротком расстоянии происходит резкое уменьшение интенсивности миграции химических элементов и, как следствие, их концентрация» [цит. по: 1].

В основу классификации геохимических барьеров положены различия в миграции. Выделяют два основных типа барьеров – природные и техногенные. В свою очередь, и в тех, и в других выделяют по три класса: механические, физико-химические, биогеохимические. По масштабам проявления среди геохимических барьеров существуют макро-, мезо- и микробарьеры. По стабильности своего положения геохимические барьеры подразделяются на подвижные и неподвижные. Физико-химические барьеры разделяют на следующие подклассы: А – кислородный, В – сероводородный, С – глеевый, D – щелочной, E – кислый, F – испарительный, G – сорбционный и H – термодинамический [1].

Как в России, так и за рубежом проводятся многочисленные исследования геохимических барьеров для очистки сточных и природных вод. Отечественные исследователи В. П. Тихонов и Т. И. Караваева из Пермского государственного национального исследовательского института показали, что использование аллювиально-техногенных отложений в качестве механического барьера высокоэффективно по отношению к задержанию взвешенных веществ в воде (рис.1). Концентрация взвешенных веществ в загрязненных водах достигала 1975 мг/дм<sup>3</sup>, в очищенных – 7–54 мг/дм<sup>3</sup> [3].

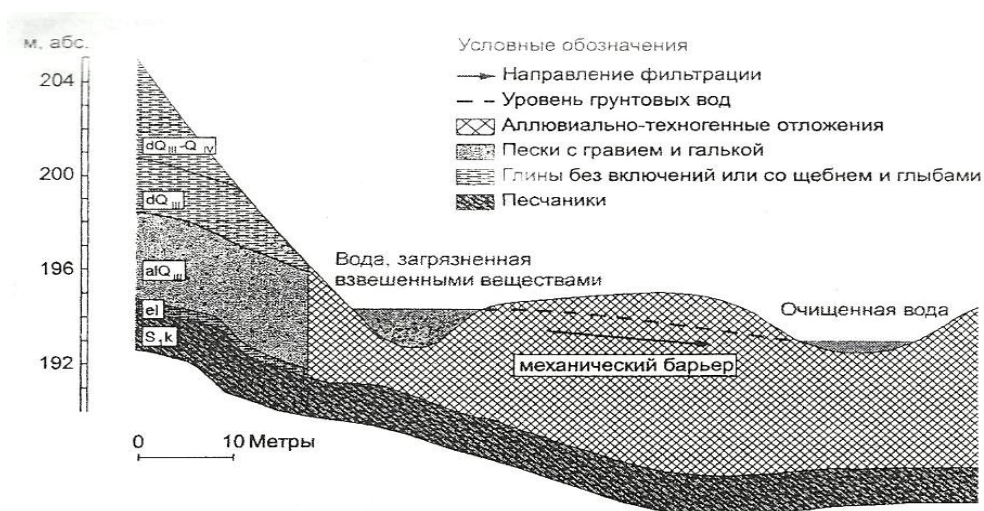


Рис.1. Профиль механического барьера [3]

В качестве материалов для создания геохимических барьеров могут быть использованы природные минералы или производственные отходы. Например, проведенные исследования канд. геол.-мин. наук А. А. Богуш показали, что такие сорбенты, как природные глины и торфы, обладают значительной сорбционной емкостью и надежной консервационной способностью по отношению

к элементам-токсикантам. Степень десорбции из природной глины цинка, кадмия, меди и свинца составила 0.95, 0.65, 1.4 и 0.82 % соответственно, а степень десорбции из торфов тех же элементов – 1.9, 0.81, 1.8 и 0.96 %. Это позволяет использовать названные материалы при создании геохимических барьеров [4].

Среди зарубежных исследований можно выделить ученых Бирмингемского университета в Великобритании Т. Мотси, Н. А. Роусон и М. Г. Симонс, которые показали эффективность поглощения ионов тяжелых металлов природным цеолитом из водных растворов. Концентрации тяжелых металлов в пробах составляли 200, 85, 12 и 1 мг/л  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  соответственно. После сорбции концентрации железа, меди, марганца и цинка в водном растворе составили 0.36, 0, 0.22 и 3.66 мг/л соответственно. Удаление ионов тяжелых металлов обусловлено не только адсорбцией, но и осаждением в виде гидроксидов [5].

Н. Г. Максимович для нейтрализации кислых ( $pH = 2-4$ ) шахтных вод Кизеловского угольного бассейна (Пермская обл.), имеющих в составе повышенные содержания железа, алюминия, тяжелых металлов, предложил использовать отходы содового производства, укладываемые в траншеи в зоне стока с отвалов (рис.2). В результате применения такого геохимического барьера водородный показатель повысился до нейтральных значений, концентрация железа уменьшилась с 30-40 до 0.2-0.3 мг/л, алюминия – с 10-14 до 0.0 мг/л, а содержание бериллия, никеля, кадмия, кобальта и титана снизилось до значений, не превышающих ПДК [6].

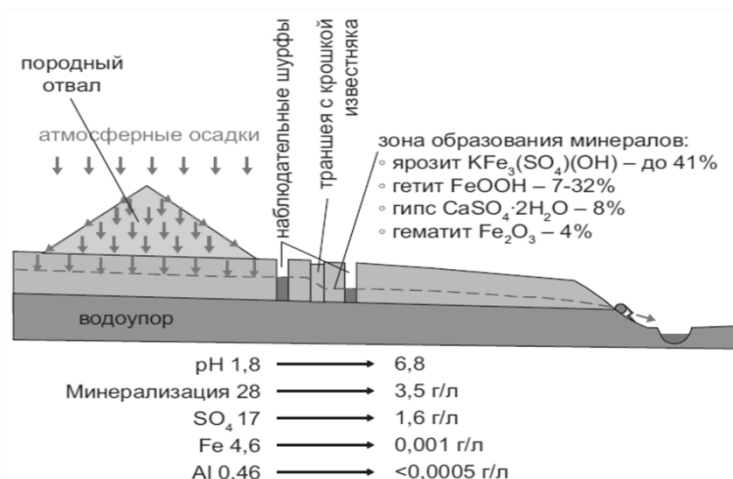


Рис.2. Схема проведения опытов на участке размещения породного отвала Кизеловского угольного бассейна [6]

В статье Г. И. Пушкарёвой представлены результаты исследований по извлечению ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  из водных растворов [2]. Сорбцию на брусите  $Mg(OH)_2$  проводили из модельных растворов сульфатов с концентрацией 5 мг/л по каждому металлу. В результате полностью сорбировались ионы меди и цинка, а концентрации остальных металлов не превышали 0.01 мг/л [2].

В нашем исследовании геохимических барьеров для очистки водных растворов от тяжелых металлов были использованы гранулированные хвосты обогащения медно-никелевых руд комбината «Печенганикель» (АО «Кольская ГМК»), состоящие более 60 % из серпентинов, хлоритов и талька.

К настоящему времени накоплено большое количество отходов производства на территории Мурманской обл., содержащие в своем составе химически активные минералы, которые целесообразно применять в качестве сорбентов. Запасы хвостов обогащения медно-никелевых руд Печенгского рудного поля насчитывают около 250 млн т, годовой прирост составляет 7 млн т. Модифицирование и переработка отходов производства позволит увеличить их сорбционные свойства.

Материал предварительно измельчили до фракции  $\sim 0.063$  мм. Грануляцию вели с использованием лигносульфоната в качестве связующего вещества, диаметр гранул составил 0.5 см. Полученные гранулы обжигали в течение 2 ч при температуре 650 (геохимический барьер № 1) и 700 °С (геохимический барьер № 2).

Гранулы массой 150 г помещали в колонки высотой 0.2 м и увлажняли сульфатным раствором, содержащим 0.1 г/л  $Ni^{2+}$ , 0.05 г/л  $Cu^{2+}$  и 0.1 г/л  $Fe^{2+}$ . Величины pH и Eh модельного раствора составляли 3.84 и 199 мВ.

Остаточная концентрация ионов никеля в растворе после фильтрации заметно снижается до 39 (геохимический барьер № 1) и 36 мг/л (геохимический барьер № 2), затем постепенно растет на протяжении всего эксперимента до 111 мг/л для обоих геохимических барьеров [7].

Остаточная концентрация ионов меди в растворе после фильтрации резко снижается до 1-13 мг/л, затем следует рост концентраций. К концу эксперимента составляет 48 и 28.7 мг/л, что не превышает значений концентраций модельного раствора 50 мг/л для геохимических барьеров № 1 и № 2 соответственно [7].

Остаточная концентрация ионов железа в растворе после фильтрации заметно снижается до 8-14 и 1-7 мг/л. Далее наблюдается рост, и на 300-й день концентрация составляет 56.7 и 48 мг/л, что не превышает значений концентрации модельного раствора 100 мг/л для геохимических барьеров № 1 и № 2 соответственно [7].

Исследования показали, что железо и медь осаждаются значительно лучше, чем никель. Наблюдается более активная сорбция ионов металлов хвостами обогащения медно-никелевых руд, активированных при температуре 700 °С.

Геохимические барьеры, созданные на основе отходов производства, являются экономически выгодным и рациональным способом очищения сточных вод от тяжелых металлов. Применение таких барьеров, несомненно, приводит к удвоенному снижению нагрузки на окружающую среду. Также преимуществом является возможность доизвлечения тяжелых металлов как ценных компонентов.

## Литература

1. Алексеев В. А., Алексеев Л. П. Геохимические барьеры: учеб. пособие. М.: Логас, 2003. 144 с.
2. Пушкарева Г. И. Сорбционное извлечение металлов из моно- и поликомпонентных растворов с использованием брусита // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 1999. № 6. С.110-113.
3. Тихонов В. П., Караваева Т. И. Управление свойствами техногенных геохимических барьеров для очистки воды от взвешенных веществ // Синтез знаний в естественных науках. Рудник будущего: проекты, технологии, оборудование: материалы междунар. науч. конф. Пермь, 2011. Т. 2. С. 219-223.
4. Богущ А. А. Применение природных материалов для очистки техногенных вод // Водоподготовка, водоочистка. 2007. С. 63-70.
5. Motsi T., Rowson N. A., Simmons M. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite // Int. J. Miner. Process. 2009. No. 92. P. 42-48.
6. Максимович Н. Г. Использование геохимических барьеров для очистки изливов кислых вод Кизеловского угольного бассейна// Инженерная геология. 2011. С. 20-25.
7. Баярова Ю. Л. Отходы горнодобывающей промышленности для создания геохимических барьеров и очистки сточных вод. // Проблемы освоения недр в XXII веке глазами молодых: материалы 12-й Междунар. науч. шк. молодых ученых и специалистов, 23–27 ноября 2015 г. М.: ИПКОН РАН, 2015. С. 367-369.

*А. Ю. Соколов<sup>1</sup>, А. А. Широкая<sup>2</sup>, С. В. Дрогобузская<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты*

<sup>2</sup>*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты*

*E-mail: Drogo\_sv@chemy.kolasc.net.ru*

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СЕРНОЙ И АЗОТНОЙ КИСЛОТ НА СОРБЦИЮ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ВОЛОКНОМ ФИБАН А-5

Свойства платиновых металлов (ПМ) и их стоимость обеспечивают к ним постоянный интерес. Но, как известно, содержание их в земной коре крайне ограничено и, следовательно, добывают их в очень небольших количествах. В связи с этим возникает вопрос о повышении показателей добычи или изыскании новых источников ПМ, который можно решить извлечением этих металлов из природного сырья, потерянных при обработке руд и отходов промышленности. На данный момент одним из самых эффективных методов решения данного вопроса является

сорбционный. По сравнению с другими методами извлечения (экстракция, реагентные методы и прочие), сорбционный метод извлечения позволяет обрабатывать большие объемы растворов без изменения их состава и внесения дополнительных загрязнений. К тому же сорбционный метод обладает высокой эффективностью, селективностью и простотой исполнения.

Для извлечения ПМ из растворов целесообразнее всего использовать волокнистые сорбенты, нежели гранулированные, так как они обладают более высокой скоростью сорбции. Для увеличения полноты извлечения ПМ из раствора лучше использовать хелатообразующие сорбенты с полиакрилонитрильной матрицей, отличающиеся высокой избирательностью и прочностью связывания элементов. Полиакрилонитрильные волокна ФИБАН хорошо зарекомендовали себя для извлечения платиновых металлов из хлоридных растворов [1].

В настоящей работе представлены данные о влиянии серной и азотной кислот на извлечение ПМ волокном ФИБАН А-5. Используемое волокно синтезировано в Институте физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, представляет собой материал с амино- и карбоксильными группами различной силы ( $N(CH_3)_2 = NH$ ,  $-COOH$ ) емкостью 4.2 и 0.5 мг-экв/г соответственно. ФИБАН – штапельное, нетканое иглопробивное полотно с поверхностной плотностью от 0.3 до 10 кг/м<sup>2</sup>, обладает стойкостью к агрессивным средами органическим растворителям. При подготовке ФИБАН-5 к работе его переводили в хлоридную форму и отмывали водой от избытка кислоты до pH 3.0-3.5. Сорбцию проводили в статическом режиме при комнатной и повышенной температуре (~70 °С), перемешивая растворы на лабораторном устройстве LS-110 (Россия) с возможностью подогрева, десорбцию – при нагревании. Для работы использованы хлоридные растворы Ru (IV), Rh (III), Pd (II), Os(IV), Ir (IV), Pt (IV) с исходной концентрацией 100 мкг/л. Навеску волокнистого сорбента массой 0.1 г помещали в конические колбы вместимостью 100 мл, добавляли 25 мл дистиллированной воды, встряхивали в течение 30 мин. Раствор отделяли от волокна, определяли pH равновесного раствора. Если pH раствора соответствовал 3.0–3.5, волокно применяли в дальнейшей работе, в противном случае процедуру повторяли. В мерные колбы вместимостью 25 мл приливали по 1 мл раствора каждого ПМ, добавляли определенные объемы концентрированной азотной или серной кислоты и доводили объем до метки 3 М соляной кислотой. Полученные растворы переносили в конические колбы с волокном и проводили сорбцию в течение 2 ч при комнатной температуре или при нагревании до 70 °С. По окончании сорбции раствор переводили в мерные колбы вместимостью 50 мл и доводили до метки 3 моль/л соляной кислотой.

Для десорбции ПМ готовили смесь концентрированных соляной и азотной кислот в соотношении 3:1, приливали по 15 мл смеси в конические колбы к волокну и проводили десорбцию в течение часа при температуре 70 °С и постоянном перемешивании. По окончании процесса раствор переводили в мерные колбы на 25 мл и доводили до метки дистиллированной водой. Концентрацию платиновых металлов определяли методом масс-спектрометрии на приборе ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer, США). На основании полученных данных рассчитывали степени извлечения элементов.

На рис.1-3 представлены зависимости степени извлечения платиновых металлов из модельных растворов, содержащих около 3 моль/л HCl, концентрацию HNO<sub>3</sub> варьировали в диапазоне от 0.25 до 3.0 моль/л.

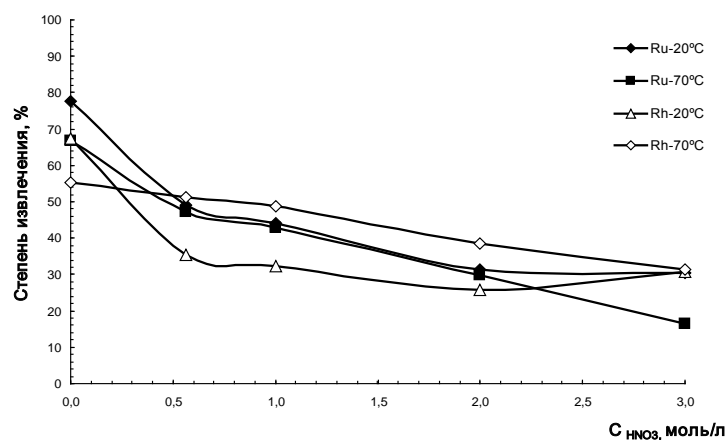


Рис.1. Степень извлечения рутения и родия при температуре 20 и 70 °С,  $m_{\text{сорб}} = 0.1$  г,  $V_p = 25$  мл,  $C_{Ru} = 3.5$  мг/л,  $C_{Rh} = 3.2$  мг/л,  $C_{Cl} \sim 3$  моль/л,  $t_{\text{конт. фаз}} = 2$  ч

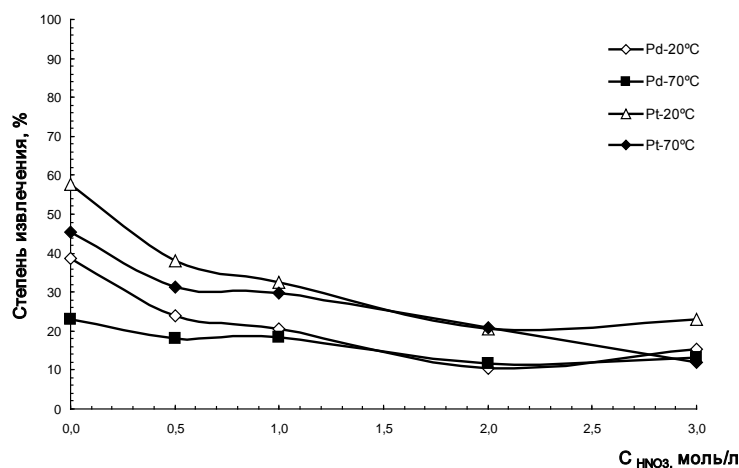


Рис.2. Степень извлечения платины и палладия при температуре 20 и 70 °С,  $m_{\text{сорб}} = 0.1$  г,  $V_{\text{р-ра}} = 25$  мл,  $C_{\text{Pt}} = 3.7$  мг/л,  $C_{\text{Pd}} = 3.8$  мг/л,  $\tilde{N}_{\text{НГ}} \sim 3$  моль/л,  $t_{\text{конт. фаз}} = 2$  ч

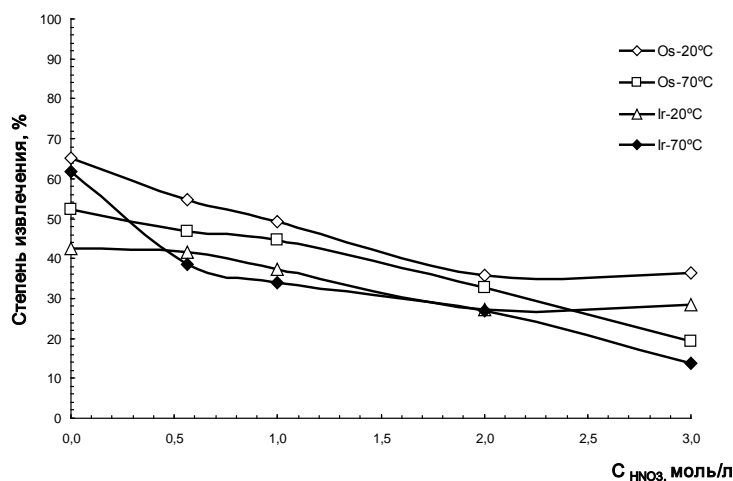


Рис.3. Степень извлечения родия и рутения при температуре 20 и 70 °С,  $m_{\text{сорб}} = 0.1$  г,  $V_{\text{р-ра}} = 25$  мл,  $C_{\text{Ir}} = 0.85$  мг/л,  $C_{\text{Os}} = 5.1$  мг/л,  $\tilde{N}_{\text{НГ}} \sim 3$  моль/л,  $t_{\text{конт. фаз}} = 2$  ч

Моделирование условий определялось составом раствора, используемым обычно для растворения образцов, содержащих платиновые металлы. Полученные результаты подтвердили предположение о том, что азотная кислота снижает степень извлечения платиновых металлов волокном ФИБАН А-5. Данная тенденция характерна для всех элементов, особенно существенно ее влияние на сорбцию родия, рутения и иридия. При повышении температуры возрастает степень извлечения рутения и осмия, но только в растворах с концентрацией азотной кислоты менее 0.5 моль/л. С ростом температуры степень извлечения большинства платиновых металлов ФИБАН А-5 в хлоридных растворах снижается, что было показано в предыдущих работах [2].

Из литературных данных известно о существовании хлоридных и нитратных комплексных соединений ПМ. В данных условиях в растворе могут существовать соединения типа  $[PtCl_6]^{2-}$ ,  $[PdCl_4]^{2-}$ ,  $[RhCl_6]^{3-}$ ,  $[Rh(H_2O)Cl_5]^{2-}$ ,  $[Rh(H_2O)_2Cl_4]^-$ ,  $[Ru(OH)_2Cl_4]^{2-}$ ,  $[Ru_2OCl_8(H_2O)_2]^{2-}$ ,  $[Ru_2O_2Cl_6(H_2O)_2]^{2-}$ ,  $[IrCl_6]^{2-}$ ,  $[Ir(OH)_2Cl_4]^{2-}$  и  $[OsCl_6]^{2-}$ , а также азотсодержащие комплексные соединения с разным соотношением молекул воды и нитрат-иона в зависимости от концентрации последнего в растворе:  $[Pt(H_2O)(NO_3)_3]^-$ - $[Pt(H_2O)_3NO_3]^-$ ,  $[RuNO(NO_3)_3(H_2O)_2]$ ,  $[RuNO(NO_3)_2(H_2O)_3]$ ,  $[RuNO(NO_3)(H_2O)_4]$ ,  $[Pd(H_2O)_3NO_3]^-$ - $[Pd(H_2O)(NO_3)_3]^-$  [3-5]. В литературе не найдено сведений о существовании смешанных хлоридно-нитратных комплексов, а также о скорости перехода одних соединений в другие. На основании полученных данных можно предположить, что данный переход возможен, и именно он является причиной снижения степени извлечения платиновых металлов из растворов, содержащих азотную кислоту. С увеличением ее концентрации степень извлечения падает (концентрация хлорид-иона в растворах постоянна).

Несколько иная картина наблюдается при извлечении ПМ из растворов, содержащих соляную и серную кислоты. На рис.4-6 представлены зависимости степени извлечения данных элементов при варьировании концентрации серной кислоты. Степень извлечения родия и рутения (рис.4) при температуре 70 °С снижается незначительно, в то время как при комнатной температуре это влияние более существенное. Увеличение концентрации  $H_2SO_4$  не сказывается на извлечении платины и палладия при повышенной температуре, так же как и на иридии. Однако повышение концентрации серной кислоты резко снижает степень извлечения осмия при любой температуре. В сернокислых растворах при разных концентрациях и температурах возможно существование ионов  $[Pt(H_2O)_2(SO_4)_2]$ ,  $[Pt(OH)_2(H_2O)_2(SO_4)_2]$ ,  $[Pd(H_2O)_3HSO_4]^+$ ,  $[Pd(H_2O)(HSO_4)_3]^-$ ,  $[RuO_2(SO_4)_2(H_2O)]^{2-}$ ,  $[Rh(SO_4)_2(H_2O)_4]^-$ ,  $[Rh(SO_4)_2(H_2O)_3]^-$ ,  $[Ir_3O(SO_4)_9]^{9-}$  и  $[Ir_3O(SO_4)_6(H_2O)_3]^{4+}$  [5].

Следует отметить, что во всех модельных системах не только варьировалась концентрация азотной и серной кислоты, но и возрастала общая кислотность раствора. С повышением концентрации иона водорода (до 6 моль/л в крайних точках) в растворе изменяется состояние функциональных групп волокна, что также может быть причиной снижения степени извлечения элементов.

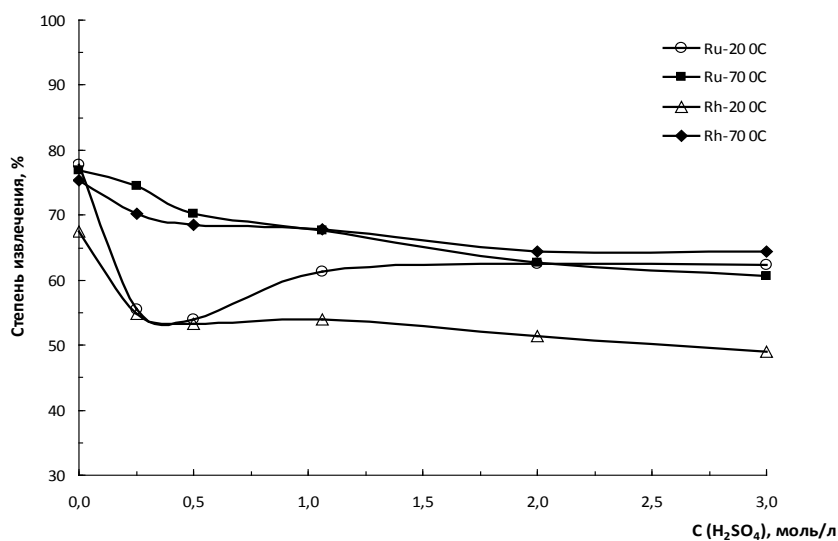


Рис.4. Степень извлечения рутения и родия при температуре 20 и 70 °С,  $m_{\text{сорб}} = 0.1$  г,  $V_{\text{р-ра}} = 25$  мл,  $C_{\text{Ru}} = 3.5$  мг/л,  $C_{\text{Rh}} = 3.2$  мг/л,  $\tilde{N}_{\text{НГ}} \sim 3$  моль/л,  $t_{\text{конт. фаз}} = 2$  ч

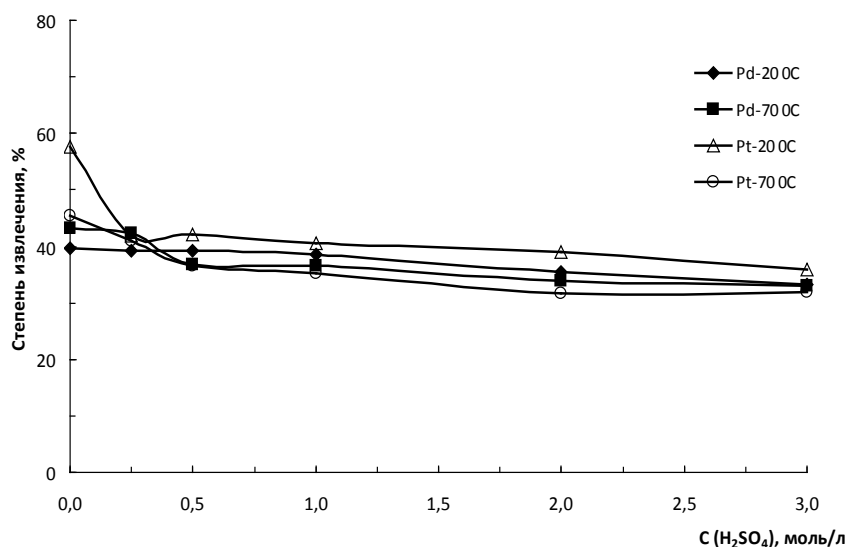


Рис.5. Степень извлечения платины и палладия при температуре 20 и 70 °С,  $m_{\text{сорб}} = 0.1$  г,  $V_{\text{р-ра}} = 25$  мл,  $C_{\text{Pt}} = 3.7$  мг/л,  $C_{\text{Pd}} = 3.8$  мг/л,  $\tilde{N}_{\text{НГ}} \sim 3$  моль/л,  $t_{\text{конт. фаз}} = 2$  ч

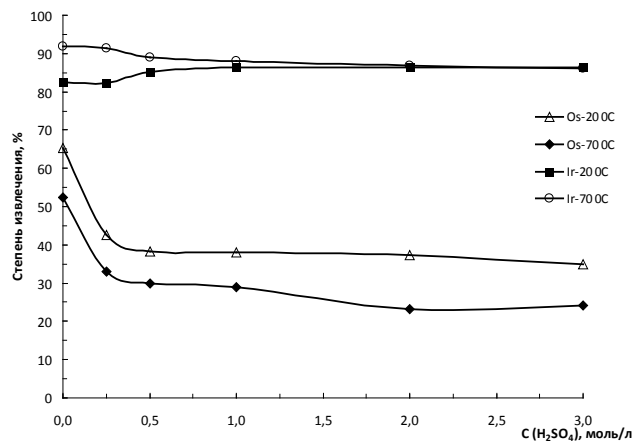


Рис.6. Степень извлечения осмия и иридия при температуре 20 и 70 °С,  $m_{\text{сорб}} = 0.1$  г,  $V_{\text{р-ра}} = 25$  мл,  $C_{\text{Ir}} = 0.85$  мг/л,  $C_{\text{Os}} = 5.1$  мг/л,  $\tilde{N}_{\text{Ni}^-} \sim 3$  моль/л,  $t_{\text{конт. фаз}} = 2$  ч

Таким образом, следует констатировать, что извлечение платиновых металлов из сильноокислых растворов снижается для всех элементов, кроме иридия в растворах, содержащих соляную и серную кислоту. Чтобы выяснить причины снижения эффективности сорбционного извлечения ПМ из растворов, содержащих азотную и серную кислоту, требуются дополнительные исследования спектров комплексных соединений платиновых металлов в растворах.

#### Литература

1. Сорбционное извлечение платиновых металлов полиакрилонитрильными волокнами ФИБАН / С. В. Дрогобужская [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. Т. 31, № 5. С. 326-329.
2. Алфёрова М. В., Широкая А. А., Дрогобужская С. В. Сорбционное извлечение благородных металлов полиакрилонитрильным волокном ФИБАН А-5 // Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий: материалы IX Межрегион. науч.-техн. конф. молодых ученых, специалистов и студентов вузов (Апатиты, 15-17 апреля 2015 г.). Апатиты: КНЦ РАН, 2015. С. 6-9.
3. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота С. И. Гинзбург [и др.]. М.: Наука, 1972. 617 с.
4. Печенюк С. И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов. Л.: Наука, 1991. 244 с.
5. Аналитическая химия металлов платиновой группы / ред. Ю. А. Золотов [и др.]. М., 2003. 592 с.

**П. А. Солодкая<sup>1</sup>, М. Л. Беликов<sup>2</sup>, Т. А. Седнева<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты

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

E-mail: belikov@chemy.kolasc.net.ru

#### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИОКСИДА ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО КОБАЛЬТОМ

Диоксид титана является многофункциональным материалом, перспективным, в том числе для фотокаталитической очистки стоков от органических загрязнений.

Выпускаемые промышленные фотокатализаторы (ФК) на основе TiO<sub>2</sub>, фотоактивны лишь в ультрафиолетовом диапазоне ( $\lambda \leq 390-400$  нм), что обусловлено шириной запрещенной зоны (ШЗЗ) диоксида титана  $\sim 3.1$  эВ. Доля энергии ультрафиолетового света в солнечном спектре на земной поверхности составляет примерно 4-9 % (рис.1), что крайне ограничивает использование этих материалов.

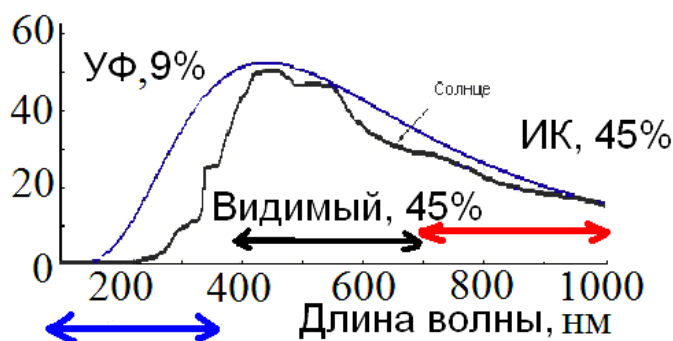


Рис.1. Зависимость интенсивности энергии солнечного излучения от длины волны

Это определяет интерес к разработке материалов на основе диоксида титана с более эффективным использованием солнечного света. Известны работы по расширению спектрального диапазона фотокаталитической активности (ФКА) диоксида титана за счет введения легирующих добавок в виде ионов переходных металлов [1-4].

В данной работе для легирования диоксида титана предложено использовать кобальт, ШЗЗ оксида которого составляет 0.7 эВ [5].

Работы, посвященные описанию синтеза фотокаталитически активных композитов на основе диоксида титана и кобальта, немногочисленны. На повышение ФКА Со-допированных порошков диоксида титана, полученных золь-гель-методом, указано в работе [6]. Отмечено увеличение ФКА в реакции деградации метиленового синего отожженных при температуре 400 °С пленок фотокатализатора TiO<sub>2</sub>/Со [7].

Предложено использовать простой и эффективный способ получения композитов на основе диоксида титана и кобальта, основанный на совместном щелочном гидролизе солей Ti и Со, который обеспечивает получение не только малолегированных образцов TiO<sub>2</sub>, но и малоизученных, высоколегированных кобальтом образцов (степень легирования 0.5-40 мас. %). Используемый способ подробно описан в работе [1].

*Цель настоящей работы* – изучение особенностей формирования композитов на основе диоксида титана, легированного 0.5-40 мас. % Со, и их корреляции с ФКА, направленное на разработку эффективных в видимом свете ФК.

### Экспериментальная часть

Композиционные материалы на основе TiO<sub>2</sub>, легированного 0.5-40 мас. % Со, получали в процессе совместного гидролиза солей TiCl<sub>4</sub> и СоCl<sub>2</sub> в растворе аммиака согласно методике, описанной в работах [1-4]. Используемые реактивы соответствуют квалификации «х.ч.». Отделенный осадок промывали большим количеством воды (Т:Ж = 1:100), с последующей термообработкой на воздухе.

Изменяемыми параметрами в процессе получения нанокompозитов являлись степень легирования (0.5-40 мас. % Со) и температура термообработки (400–800 °С).

Продукты синтеза охарактеризованы методами химического анализа, низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ, FlowSorbII 2300, TriStar 3020 V1.03), термогравиметрии в атмосфере аргона (NETZSCHSTA 409 PS/PG), рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-2; излучение CuK<sub>α</sub>). ФКА образцов оценивали спектрофотометрически (прибор СФ-56) по степени обесцвечивания ферроина при облучении видимым светом.

Фотокаталитическую активность изучали в водных суспензиях. Навеску образца массой 0.1 г помещали в колбу с раствором ферроина (100 мг/л), V<sub>р-ра</sub> – 50 мл. Облучали видимым светом (лампа накаливания 100 Вт) в течение 2 ч, перемешивая на устройстве ЛАБ ПУ-01. Осадок отделяли центрифугированием в течение 15 мин при 6000 об/мин. Декантировали раствор и измеряли концентрацию ферроина на СФ-56. Степень ФКА рассчитывали по формуле

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

где  $E$  – ФКА образца, %;  $C_0$  и  $C_k$  – исходная и конечная концентрация ферроина в растворе соответственно.

Маркировка образцов, например 600-Со-5, содержит данные о температуре термообработки – 600 °С, легирующем металле – Со и его содержании в продукте – 5 мас. %.



На рис.2-4 суммированы экспериментальные данные об изменении удельной поверхности ( $S$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ ), фазового состава (РФА), ФКА ( $E$ , %) в реакции деградации ферроина при облучении видимым светом (лампа накаливания 100 Вт) в зависимости от условий термообработки и степени легирования диоксида титана кобальтом.

Легирование диоксида титана кобальтом в интервале от 0.5 до 40 мас. % позволяет получить порошки с хорошо развитой удельной поверхностью. Повышение температуры обработки продуктов гидролиза ведет к закономерному сокращению удельной поверхности (рис.2). При температуре термообработки до 400 °С включительно практически все образцы рентгеноаморфны (рис.3), их удельная поверхность достаточно развита (рис.2), однако при увеличении температуры термообработки до 500 °С, при сохранении рентгеноаморфности, наблюдается резкое уменьшение удельной поверхности с последующим увеличением ее при температуре термообработки 600 °С. Уменьшение удельной поверхности при 500 °С связано с испарением воды, при этом кристаллических фаз не наблюдается. С образованием кристаллических фаз (анатаза, рутила, титаната кобальта), сформировавшихся при температуре 600 °С, происходит увеличение удельной поверхности. Дальнейшая термообработка при температуре выше 700 °С ведет к значительному укрупнению частиц с уменьшением удельной поверхности.

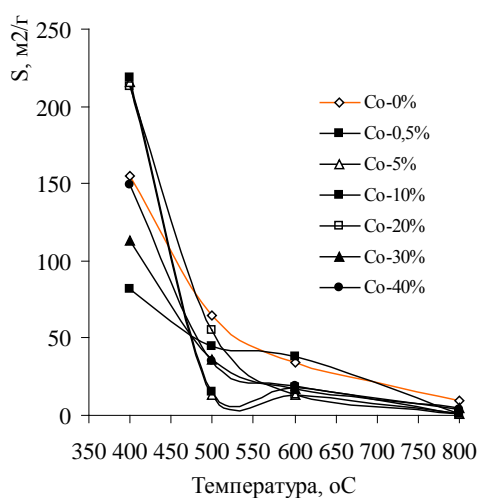


Рис.2. Зависимость удельной поверхности  $S$  ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) легированного кобальтом диоксида титана от температуры термообработки и степени легирования кобальтом (Co – 0–40 мас. %)

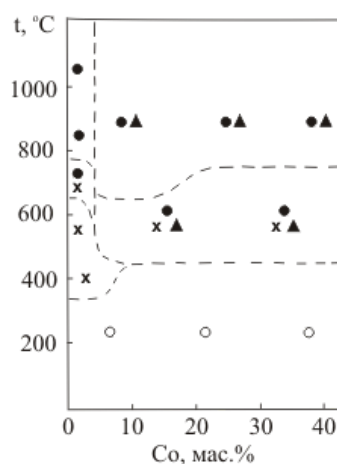


Рис.3. Фазовый состав Co-легированных порошков диоксида титана, обработанных при температурах до 1150 °С. Фазы: о – рентгеноаморфная, х – анатаз, ● – рутил, ▲ –  $\text{CoTiO}_3$

Стоит отметить, что при легировании до 5 % отмечается образование только анатаза ( $3.52 \text{ \AA}$ ) и рутила ( $3.24 \text{ \AA}$ ), с увеличением степени легирования ( $> 5 \%$ ) при температурах фазового перехода анатаз – рутил замечено обособление кобальта в виде метатитаната кобальта  $\text{CoTiO}_3$  ( $2.72 \text{ \AA}$ ). Во всем интервале легирования и температур термообработки кобальт не образует самостоятельных фаз собственных оксидов, кристаллизуясь исключительно в виде  $\text{CoTiO}_3$ . Таким образом формируется около пяти полифазных зон в зависимости от степени легирования и температуры термообработки (рис.3).

Исследования ФКА образцов Co-легированного диоксида титана в реакции деградации ферроина при облучении видимым светом ( $\lambda > 400 \text{ нм}$ ) показали, что все синтезированные порошки проявляют более высокую ФКА, чем промышленный фотокатализатор P-25 фирмы Degassa (рис.4). При этом максимальные значения ФКА демонстрируют полифазные составы, полученные при температуре термообработки 600 °С, обладающие ярко выраженной кристаллической структурой. В этом случае сохраняется достаточно высокая удельная поверхность ( $\sim 13\text{-}40 \text{ м}^2/\text{г}$ ) данных образцов.

Характер кривых для всех образцов, за исключением диоксида титана, легированного 20 мас. % Co, одинаков. Причина индивидуального поведения во всем интервале температур термообработки диоксида титана, легированного 20 мас. % Co, требует дальнейшего изучения.

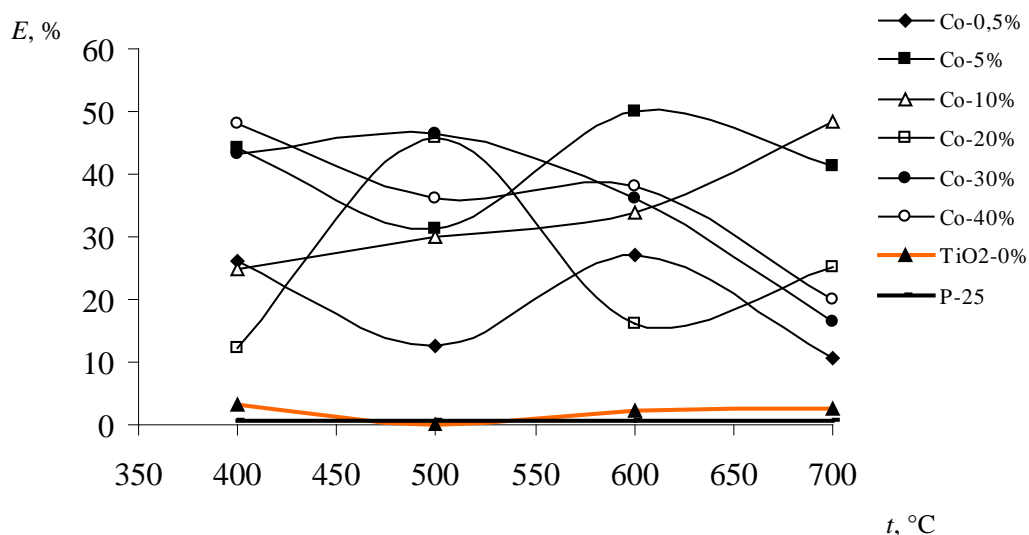


Рис.4. Зависимость ФКА ( $E$ , %) диоксида титана, легированного кобальтом, от температуры термообработки и степени легирования Co (0.5-40 мас. %):  
 TiO<sub>2</sub>-0 % – нелегированный диоксид титана, полученный авторами; P-25 – ФК фирмы Degussa

Максимальные значения ФКА наблюдаются для образцов 600-Co-5 и 700-Co-10, а также для 500-Co-20 и 500-Co-30. Высокая степень ФКА последних двух, помимо присутствия трех фаз, определяется также их частично сохраняющейся аморфностью. Первые два образца имеют ярко выраженную кристаллическую структуру, обладают максимальной ФКА, обеспечивающей высокую степень деградации ферроина. При этом образец 600-Co-5, по данным РФА, в своем составе имеет анатаз, рутил и не ярко выраженный метатитанат кобальта, а образец 700-Co-10 – только рутил и метатитанат кобальта. Это говорит о различном механизме ФКА у данных образцов, что требует более углубленного изучения. Для большинства изученных (легированных от 0.5 до 40 мас. %) образцов наилучшие значения ФКА наблюдаются при температуре термообработки 600 °С, что объясняется образованием четкой кристаллической структуры, полифазностью при сохранении развитой удельной поверхности.

Образцы 600-Co-5 и 700-Co-10 будут более детально изучены в последующих работах. Именно они, как наиболее эффективные, должны быть использованы для деградации органики в водных средах.

## Заключение

Синтезированы и изучены композиты на основе TiO<sub>2</sub>, легированного 0.5-40 мас. % Co.

Найдены корреляции ФКА порошков со степенью легирования диоксида титана кобальтом, температурой термообработки образцов, фазовым составом, удельной поверхностью.

Определены оптимальные условия получения наиболее эффективных фотокатализаторов на основе диоксида титана, легированного кобальтом. Выявлены перспективные образцы для дальнейшего изучения и применения в практике.

## Литература

1. Пат. 2435733 Российская Федерация, МПК С 01 G 23/053, В 82 В 1/00, В 01 J 21/06 (2006.01). Способ получения фотокаталитического нанокompозита, содержащего диоксид титана / Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Калинин В. Т.; заявл. 20.07.10; опубл. 10.12. 11, Бюл. 34.
2. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л. Фотокаталитическая восприимчивость модифицированного железом диоксида титана // Химическая технология. 2012. № 2. С. 75-82.
3. Фотокаталитическая активность модифицированного вольфрамом диоксида титана / Т. А. Седнева [и др.] // Докл. РАН. 2012. Т. 443, № 2. С. 195.
4. Фотокаталитическая активность мезопористых нанокompозитов TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Т. А. Седнева [и др.] // Докл. РАН. 2012. Т. 447, № 5. С. 523.
5. Самсонов Г. В., Буланкова Т. Г. Физико-химические свойства окислов. Справочник. М.: Металлургия, 1969. 556 с.

6. Photocatalytic degradation of  $\text{Er}^{3+}$  organic dyes under solar light irradiation combined with  $\text{Er}^{3+}$ : $\text{YAlO}_3/\text{Fe}$ - and Co-doped  $\text{TiO}_2$  coated composites / Xu Rui [et al.] // Sol. Energy Mater. and Sol. Cells. 2010. V. 94, No. 6. P. 1157-1165.
7. Photocatalyst  $\text{TiO}_2$ -Co: the effect of doping depth profile on methylene blue degradation / W. P. Carvalho Hudson [et al.] // J. Mater. Sci. 2010. V. 45, No. 20. P. 5698-5703.

**Е. П. Сорокина**

*Институт тонких химических технологий МИТХТ, Москва*

*e-mail: Jenny\_ks@mail.ru*

## **ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННЫХ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Производство катализаторов нефтеочистки сейчас стало одной из самых быстроразвивающихся отраслей промышленности. С помощью катализа осуществляется переработка более 80 % нефти. Примерно 40 % мирового рынка катализаторов приходится на катализаторы гидроочистки нефти. Они представляют собой, как правило, сложные композиции, состоящие из активного гидрирующего компонента (сочетания оксидов и сульфидов кобальта (или никеля) с оксидами и сульфидами молибдена или вольфрама) и носителя (оксиды алюминия, аморфные синтетические алюмосиликаты, кристаллические алюмосиликаты (цеолиты)). Катализаторы на носителях изготавливают в форме таблеток, шариков, мелкой сферы или порошков.

Существующие схемы переработки молибденсодержащих катализаторов основаны на гидро- и пирометаллургических методах.

В работе рассматривались преимущественно гидрометаллургические методы, основанные на использовании реагентов, способных удалять металлы с поверхности катализатора. В результате переработки ценные компоненты из катализатора переходят в раствор, из которого их чаще всего извлекают осаждением малорастворимых соединений, сорбцией или экстракцией.

Для вскрытия катализатора (состав:  $\text{Mo}$  – 7.5 %,  $\text{Ni}$  – 2.5 %,  $\text{Co}$  – 2.5 %) на основе из оксида алюминия использовались выщелачивающие агенты: растворы азотной и соляной кислот ( $c = 100$  г/л), раствор гидроксида натрия ( $c = 100$  г/л), раствор водного аммиака (25 %-й) и содовый раствор (100 г/л).

Показано, что степень извлечения молибдена в щелочных растворах выше, чем в кислых, в 2-3 раза. При выщелачивании растворами  $\text{NaOH}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  никель и кобальт в раствор практически не переходят, что свидетельствует об их высокой селективности по отношению к молибдену, при этом в случае использования  $\text{NaOH}$  в раствор также переходит значительное количество основы – оксида алюминия. Максимальное значение извлечения в раствор получено при использовании в качестве выщелачивающего агента раствора технической соды – 89.5 %.

Оптимальным выщелачивающим агентом, обеспечивающим наибольшее извлечение молибдена в раствор, является техническая сода, поэтому дальнейшие эксперименты проводились с использованием содовых растворов.

Изучены кинетические параметры процесса выщелачивания в зависимости от концентрации соды, температуры и времени. Кажущийся порядок составил 1, а значение кажущейся энергии активации – 22.31 кДж/моль, т. е. процесс протекает в области внешней диффузии.

Определены оптимальные условия выщелачивания: температура – 80 °С, концентрация раствора соды – 100 г/л, продолжительность процесса – 4 ч. Степень извлечения молибдена – 92.5 %. Степень извлечения никеля и кобальта не превышает 7 %.

После вскрытия катализатора и перевода ценных компонентов в раствор для их извлечения применялся метод электроэкстракции. Определены оптимальные условия процесса: сила тока – 1 А, рН раствора – 5, длительность процесса – 2 ч, анод – Pt, катод – Ti. При этом сквозное извлечение молибдена составило не менее 80 %.

На основе проведенных экспериментов предложена схема, по которой отработанный катализатор подвергается выщелачиванию в течение 4 ч раствором технической соды с концентрацией 100 г/л при температуре 80 °С, а затем из раствора электролизом при рН 5, силе тока 1 А в течение 2 ч извлекаются ценные компоненты.

К. И. Стадникова<sup>1</sup>, М. Л. Беликов<sup>2</sup>, Т. А. Седнева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты

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

E-mail: belikov@chemy.kolasc.net.ru

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИОКСИДА ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО НИКЕЛЕМ

Диоксид титана является многофункциональным материалом, перспективным в том числе и для фотокаталитической очистки стоков от органических загрязнений.

Выпускаемые промышленные фотокатализаторы (ФК) на основе  $\text{TiO}_2$ , например Aeroxide P25 фирмы Degussa, фотоактивны лишь в ультрафиолетовом диапазоне ( $\lambda \leq 390\text{-}400$  нм) света, что обусловлено шириной запрещенной зоны (ШЗЗ) диоксида титана  $\sim 3.1$  эВ. Доля энергии ультрафиолетового света в солнечном спектре на земной поверхности составляет примерно 4-9 % (рис.1), что крайне ограничивает использование этих материалов.

Это определяет интерес к разработке материалов на основе диоксида титана с более эффективным использованием солнечного света. Расширению спектрального диапазона фотокаталитической активности (ФКА) диоксида титана способствует введение легирующих добавок, например, катионов иновалентных металлов [1-4].

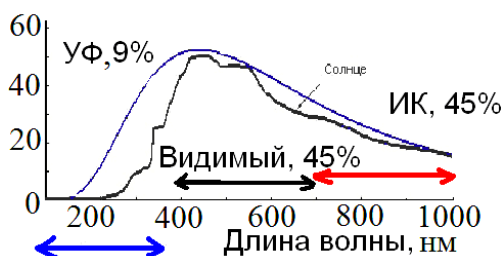


Рис.1. Зависимость интенсивности энергии солнечного излучения от длины волны

В представляемой работе для легирования диоксида титана предложено использовать никель, ШЗЗ оксида которого 1.8 эВ [5].

Так, в работе [6] отмечается поглощение видимого света с длиной волны 550 нм пленками легированного никелем диоксида титана, что приводит к усилению выделения водорода из этанола, более чем в 20 раз. В работе [7] показана повышенная ФКА легированного никелем (0.1-5 мас. %) диоксида титана, при этом максимальная ФКА в выделении водорода из раствора этанола присуща плотноупакованным кубическим кристаллам.

Для легирования диоксида титана никелем применяют способ поверхностного внедрения слоя NiO в пределах от 0.1 до 5 мас. %, с последующей термообработкой при температурах 500-700 °С [7, 8]. Применяют золь-гель-метод с использованием дорогостоящих органических прекурсоров [6, 9, 10]. Эти способы отличаются сложностью аппаратного исполнения и дороговизной используемых реагентов.

В настоящей работе исследовали композиционные материалы на основе диоксида титана, полученные в процессе совместного щелочного гидролиза минеральных солей Ti и Ni, с последующей термообработкой осадков гидроксидов. Используемый способ подробно описан в работе [11].

*Цель работы* – изучение особенностей формирования композитов на основе  $\text{TiO}_2$ , легированного 0.5-30 мас. % Ni, и их ФКА, направленное на разработку эффективных ФК.

### Экспериментальная часть

Композиты на основе  $\text{TiO}_2$ , легированного 0.5-30 мас. % Ni получали в процессе совместного гидролиза солей  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{NiCl}_2$  в растворе NaOH, согласно методике, описанной в работах [2-4, 11]. Используемые реактивы соответствуют квалификации «х. ч». Отделенный осадок промывали большим количеством воды (Т:Ж = 1:100), с последующей термообработкой на воздухе.

Изменяемыми параметрами в процессе получения нанокompозитов являлись степень легирования (0.5-30 мас. % Ni) и температура термообработки (400-800 °С).

Продукты синтеза охарактеризованы методами химического анализа, низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ, FlowSorbII 2300, TriStar 3020 V1.03), термогравиметрии в атмосфере аргона (NETZSCH STA 409 PS/PG), рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-2, излучение  $\text{CuK}\alpha$ ). ФКА образцов оценивали спектрофотометрически (прибор СФ-56) по степени обесцвечивания ферроина при облучении видимым светом.

Фотокаталитическую активность изучали в водных суспензиях. Навеску образца массой 0.1 г помещали в колбу с раствором ферроина (100 мг/л),  $V_{\text{р-ра}} - 50$  мл. Облучали видимым светом (лампа накаливания 100 Вт), в течение 2 ч, перемешивая на устройстве ЛАБ ПУ-01. Осадок отделяли центрифугированием в течение 15 мин при 6000 об/мин. Декантировали раствор и измеряли концентрацию ферроина на СФ-56. Степень ФКА рассчитывали по формуле

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

где  $E$  – ФКА образца, %;  $C_0$  и  $C_k$  – исходная и конечная концентрация ферроина в растворе соответственно.

Маркировка образцов, например 600-Ni-5, содержит данные о температуре термообработки 600 °С, легирующем металле – Ni и его содержании в продукте – 5 мас. %. В таблице и на рис.2-4 суммированы экспериментальные данные об изменении удельной поверхности  $S$  ( $\text{м}^2/\text{г}$ ), фазового состава (РФА), ФКА ( $E$ , %) в реакции деградации ферроина при облучении видимым светом (лампа накаливания 100 Вт) в зависимости от условий термообработки и степени легирования диоксида титана никелем.

Извлечение Ti и Ni в осадок в процессе гидролиза во всех случаях было близким к 100 %. Содержание Na в обезвоженных при температуре 600 °С осадках варьировалось от 3.6 до 10.6 мас. %. При этом потери массы образцов, легированных никелем в пределах 0.5-10 и 20-40 мас. %, составляли около 16 и до 25 % соответственно.

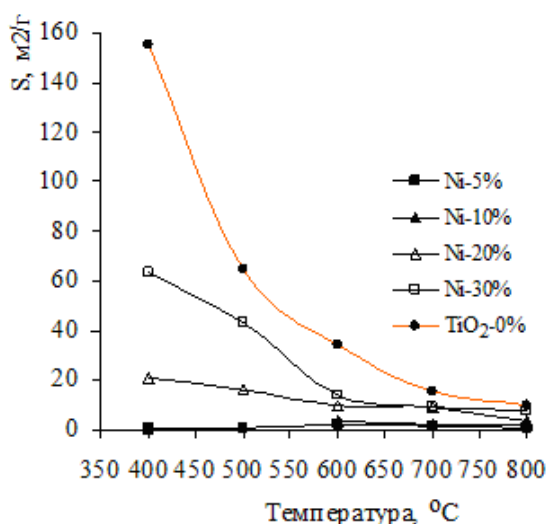


Рис.2. Зависимость удельной поверхности  $S$  ( $\text{м}^2/\text{г}$ ) легированного никелем диоксида титана от температуры термообработки и степени легирования никелем (Ni – 0–30 мас. %)

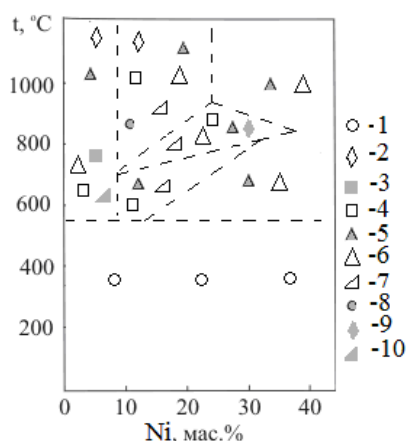


Рис.3. Фазовый состав Ni-легированных порошков  $\text{TiO}_2$ , обработанных при  $t$  до 1150 °С. Фазы: 1 – рентгеноаморфная; 2 –  $\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ ; 3 –  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ; 4 –  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ; 5 –  $\text{NiTiO}_3$ ; 6 – NiO; 7 –  $\text{Na}_{0.57}\text{Ti}_2\text{O}_4$ ; 8 –  $\text{Na}_{0.79}\text{Ni}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}\text{O}_4$ ; 9 –  $\text{Ni}_3\text{TiO}_5$ ; 10 –  $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$

При легировании диоксида титана никелем в интервале от 0.5 до 30 мас. % в процессе гидролиза образуются рентгеноаморфные продукты с относительно развитой удельной поверхностью, однако уже при температуре термообработки 400 °С удельная поверхность резко снижается (не более 65  $\text{м}^2/\text{г}$ ), при этом сохраняется рентгеноаморфность порошков (таблица, рис.2-3). Удельная поверхность всех образцов диоксида титана, легированного никелем (от 0.5 до 30 мас. %), в интервале температур термообработки от 400 до 800 °С меньше, чем у нелегированного, полученного нами этим же способом (рис.2). Это объясняется тем, что структуры, образующиеся в процессе щелочного гидролиза солей  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{NiCl}_2$  в растворе NaOH, при дальнейшей термообработке представляют собой различные смеси титанатов натрия, титанатов никеля и оксида никеля. При этом следует отметить, что фазы анатаза и рутила во всем интервале легирования и температур термообработки не обнаруживаются. Максимальной удельной поверхностью в интервале температур 400-800 °С обладают образцы диоксида титана, легированного никелем в пределах 20 и 30 мас. %. Эти образцы вплоть до температуры 500 °С аморфны, что и объясняет их развитую поверхность.

Фазовый состав и физико-химические свойства Ni-легированных образцов диоксида титана  
(исходная концентрация ферроина – 98.14 мг/л)

№ п/п	Ni, мас. %	t, °C	S, м <sup>2</sup> /г	РФА	E, %	C <sub>к</sub> , мг/л
1	2	3	4	5	6	7
1	0	400	155	a	4.2	94
	0	600	34	a	2.2	96
	0	800	9.4	p	4.2	94
2	0.5	400	-		6.36	91.90
	0.5	600	-	Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	21.40	77.14
	0.5	800			13.79	84.61
3	5	400	0.75			
	5	500	0.96	ам, Na <sub>0.23</sub> TiO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	13.21	85.18
	5	600	2.0	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>	27.04	71.60
	5	700	1.53	Na <sub>0.23</sub> TiO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> , NiO	75.04	24.50
	5	800	0.73	Na <sub>0.57</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	-
4	10	400	0.92	ам	8.62	89.68
	10	600	3.2	NiTiO <sub>3</sub> , NiO	26.16	72.47
	10	700	1.9	Na <sub>0.23</sub> TiO <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub> , NiO	7.19	91.08
	10	800	1.8	-	-	-
5	20	400	21.1	ам	-	-
	20	500	15.7	ам	18.97	79.52
	20	600	9.43	NiTiO <sub>3</sub> , NiO	50.53	48.55
	20	700	8.9	ам, Na <sub>0.57</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , Na <sub>x</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>8</sub> , NiO, NiTiO <sub>3</sub>	9.34	88.97
	20	800	3.15	Na <sub>0.5</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiTiO <sub>3</sub> , NiO	4.23	93.99
6	30	400	63	ам	-	-
	30	500	43	ам	25.40	73.21
	30	600	14	NiTiO <sub>3</sub> , NiO	88.26	11.52
	30	700	8.9	Na <sub>x</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>8</sub> , Na <sub>0.57</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , NiO, NiTiO <sub>3</sub>	18.09	80.39
	30	800	7.9	NiO, NiTiO <sub>3</sub> , Na <sub>0.57</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>4</sub> сл., Na <sub>0.5</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6.80	91.47
7	P-25 (0)	-	48	86 % анатаз, 14 % рутил	0.64	97.5

При температуре термообработки 600-700 °C в интервале легирования диоксида титана от 5 до 30 мас. % наблюдается кристаллизация оксида (NiO) и титаната никеля (NiTiO<sub>3</sub>), при этом для образцов 600-Ni-20 и 600-Ni-30, по данным РФА, это основные и единственные фазы, которые и обеспечивают максимальную ФКА (50.5 и 88.3 % соответственно) данных образцов (рис.4). Также высокой ФКА (~75 %) обладает образец 700-Ni-5, который представляет собой смесь титанатов натрия и оксида никеля.

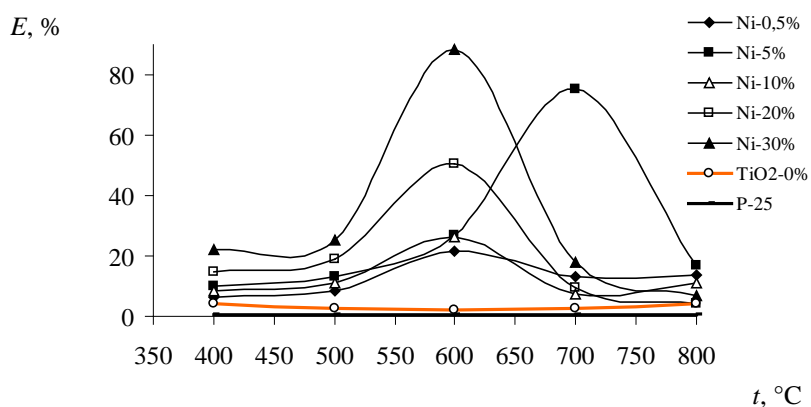


Рис.4. Зависимость ФКА (E, %) диоксида титана, легированного никелем, от температуры термообработки и степени легирования Ni (0.5-30 мас. %):  
TiO<sub>2</sub>-0 % – нелегированный диоксид титана, полученный авторами; P-25 – ФК фирмы Degussa

Зависимости ФКА порошков, легированных никелем, от температуры термообработки и степени легирования носят схожий характер. Отличаются лишь образцы, легированные 5 мас. % Ni. Все максимумы ФКА порошков приходятся на образцы, в фазах которых присутствуют титанат и/или оксид никеля (рис. 3), которые, согласно рис. 4, и определяют наиболее эффективную ФКА в реакции разложения ферроина.

Свойства образцов 700-Ni-5, 600-Ni-20 и 600-Ni-30 будут более детально изучены в последующих работах.

### **Заключение**

Синтезированы и изучены композиты на основе TiO<sub>2</sub>, легированного 0.5-30 мас. % Ni.

Найдены корреляции ФКА порошков со степенью легирования диоксида титана никелем, температурой термообработки образцов, фазовым составом и удельной поверхностью.

Определены оптимальные условия получения наиболее эффективных фотокатализаторов на основе диоксида титана, легированного никелем. Выявлены перспективные образцы для дальнейшего изучения и применения на практике.

### **Литература**

1. Фенезонов В. Б., Пармон В. Н. Введение в физическую химию формирования текстуры гетерогенных фотокатализаторов // Промышленный катализ в лекциях. М.: Калвис, 2005. № 1.
2. Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л. Фотокаталитическая восприимчивость модифицированного железом диоксида титана // Химическая технология. 2012. № 2. С. 75-82.
3. Фотокаталитическая активность модифицированного вольфрамом диоксида титана / Т. А. Седнева [и др.] // Докл. РАН. 2012. Т. 443, № 2. С. 195.
4. Фотокаталитическая активность мезопористых нанокompозитов TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Т. А. Седнева [и др.] // Докл. РАН. 2012. Т. 447, № 5. С. 523.
5. Шаблаев С. И., Писарев Р. В. Гигантское нелинейное поглощение в антиферромагнетике NiO // Физика твердого тела. 2003. Т. 45, В. 9. С. 1660-1663.
6. Remarkably enhanced photocatalytic activity by nickel nanoparticle deposition on sulfur-doped titanium dioxide thin film / Yoshinaga Masaki [et al.] // Appl. Catal. B. 2009. V. 87, No. 3-4. P. 239-244.
7. Nickel(II) oxide surface-modified titanium(IV) dioxide as a visible-light-active photocatalyst / Jin Qiliang [et al.] // Chem. Commun. 2011. V. 47, No. 31. P. 8814-8816.
8. Пат. 2434819 Российская Федерация, МПК С 03 С 17/36 (2006.01). Способ получения стекол с покрытиями на основе диоксида титана / Суркин Р. Р. [и др.]; заявитель и патентообладатель ОАО «Саратовский институт стекла». № 2010114486/03; заявл. 12.04.10; опубл. 27.11.11, Бюл. № 33.
9. Photocatalytic activity of Ni-loaded TiO<sub>2</sub> nanoparticles precisely controlled in size and shape / Kimijima Takeshi [et al.] // Chem. Lett. 2010. V. 39, No. 10. P. 1080-1081.
10. Пат. 2466791 Российская Федерация, МПК В 01 J 37/00, 37/30, 23/04, 23/72, 23/74, С 02 F 1/30 (2006.01). Способ получения титанатного фотокатализатора, активного в видимой области спектра / Гороховский А. В. [и др.]; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Саратовский гос. техн. ун-т» (СГТУ). № 2011133843/04; заявл. 11.08.11; опубл. 20.11.12, Бюл. № 32.
11. Пат. 2435733 Российская Федерация, МПК С 01 G 23/053, В 82 В 1/00, В 01 J 21/06 (2006.01). Способ получения фотокаталитического нанокompозита, содержащего диоксид титана / Седнева Т. А., Локшин Э. П., Беликов М. Л., Калинин В. Т.; заявл. 20.07.10; опубл. 10.12. 11, Бюл. 34.

**О. Б. Степанова, О. С. Андриенко, В. И. Сачков**

*Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск*

*E-mail: ouina12@ya.ru*

### **ВЛИЯНИЕ ПЛАВА НИТРАТА КАЛЬЦИЯ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИИ**

Для выделения чистых соединений редкоземельных элементов из азотно-фосфорнокислого раствора наиболее перспективен метод экстракции. Опубликованы результаты экспериментальных и опытно-промышленных работ по извлечению РЗЭ из подобных растворов экстракцией ТБФ [1].

Для увеличения коэффициентов распределения РЗЭ вводят высаливатель – нитрат аммония с концентрацией 600 г/дм<sup>3</sup>.

Недостатком нитрата аммония является взрывоопасность при упаривании, особенно при контакте с органическими соединениями. В связи с этим была исследована возможность экстракции с использованием в качестве высаливателя полупродукта технологии азотнокислого вскрытия апатита – плава нитрата кальция (стронция), который выделяют из апатита на стадии вымораживания. В отличие от чистого нитрата кальция плавы нитрата кальция содержат ряд примесей, в частности, азотную кислоту и нитрат стронция в заметных количествах, а также примеси фосфат- и фторид-ионов. Проведены исследования по изучению влияния этих примесей на основные показатели извлечения РЗЭ.

Повышение концентрации азотной кислоты способствует повышению устойчивости растворов и может рассматриваться как основной прием для предотвращения осадкообразования. В то же время увеличение концентрации азотной кислоты более 3-4 моль/дм<sup>3</sup> нежелательно из-за конкуренции азотной кислоты и нитратов РЗЭ за место у фосфорильного кислорода.

Нитрат кальция заметно извлекается в органическую фазу только при содержании в водной фазе более 1 моль/дм<sup>3</sup>. В табл.1 приведены коэффициенты распределения нитрата кальция при экстракции 100 % ТБФ. Нитрат кальция извлекается в соответствии с уравнением

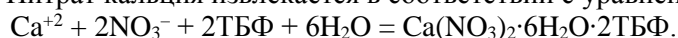


Таблица 1

Распределение нитрата кальция при экстракции 100 % ТБФ [2]

№ п/п	Содержание нитрата кальция в фазе, моль/дм <sup>3</sup>		Коэффициент распределения	№ п/п	Содержание нитрата кальция в фазе, моль/дм <sup>3</sup>		Коэффициент распределения
	водной	органической			водной	органической	
1	0.207	0.002	0.0096	7	1.298	0.159	0.1225
2	0.292	0.004	0.0137	8	1.710	0.280	0.1637
3	0.390	0.010	0.0256	9	2.255	0.405	0.1796
4	0.499	0.019	0.0381	10	3.120	0.600	0.1923
5	0.656	0.034	0.0518	11	4.480	0.890	0.1986
6	0.918	0.072	0.0784	12	5.070	1.018	0.2007

В присутствии РЗЭ коэффициенты распределения нитрата кальция меньше, так как он вытесняется из органической фазы более экстрагируемыми редкоземельными элементами. Его коэффициент распределения в реальном азотно-фосфорнокислом растворе колеблется в пределах 0.05-0.1, тем не менее, при расчете экстракционного каскада следует учитывать наличие нитрата кальция в органической фазе.

Вторым компонентом, который может извлекаться в органическую фазу и мешать экстракции РЗЭ, является фосфорная кислота (табл.2), извлекаемая ТБФ по уравнению

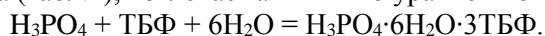


Таблица 2

Экстракция фосфорной кислоты 100 % ТБФ [2]

№ п/п	Содержание нитрата кальция в фазе, моль/дм <sup>3</sup>		Коэффициент распределения	№ п/п	Содержание нитрата кальция в фазе, моль/дм <sup>3</sup>		Коэффициент распределения
	водной	органической			водной	органической	
1	0.406	0.0375	0.0924	7	6.50	1.84	0.283
2	0.838	0.106	0.126	8	9.18	2.71	0.295
3	1.26	0.198	0.157	9	11.4	3.62	0.318
4	1.33	0.214	0.161	10	12.9	4.53	0.351
5	2.56	0.573	0.228	11	13.6	5.09	0.374
6	3.91	1.02	0.261	12	15.9	7.71	0.485



Кроме того, фосфорная кислота способствует образованию осадков фосфатов РЗЭ, что отрицательно сказывается на процессе экстракции.

В присутствии азотной кислоты коэффициенты распределения фосфорной кислоты уменьшаются от 0.07-0.16 до 0.002-0.004 при увеличении концентрации азотной кислоты от 0.5 до 5.0 моль/дм<sup>3</sup>. На рис. 1 представлены данные о влиянии содержания нитрата кальция и фосфорной кислоты на экстракцию лантана (содержание  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 - 2.5 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\text{HNO}_3 - 1.57$  моль/дм<sup>3</sup>, 100 % ТБФ).

Гидратно-фосфатный концентрат растворяли в азотной кислоте с добавлением пероксида водорода при нагревании до температуры 80-90 °С. Остаточное содержание азотной кислоты поддерживали на уровне 1-2 моль/дм<sup>3</sup>. Раствор отделяли фильтрацией, вводили плава нитрата кальция, а избыточную азотную кислоту нейтрализовали оксидом кальция. Содержание РЗЭ поддерживали равным 40-60 г/дм<sup>3</sup> в расчете на оксиды.

Получающиеся растворы крайне неустойчивы, склонны к выпадению осадков, которые образуются при стоянии растворов или при проведении процесса экстракции. Причиной выпадения осадков может быть образование фосфатов железа (+3), титана (+4) и РЗЭ, нерастворимых в водном растворе. Устойчивость растворов существенно повышается при предварительном выделении радиоактивных примесей методом химического осаждения. Уменьшение осадкообразования связано с удалением из системы основной массы титана, который образует более нерастворимые, чем торий, фосфаты титана.

Стандартный исходный раствор содержал 40-60 г/дм<sup>3</sup> РЗЭ, 1-2 моль/дм<sup>3</sup> азотной кислоты, переменное количество плава нитрата кальция и примеси, г/дм<sup>3</sup>: Fe(+3) – 1.3-2.0, Al – 1.0-1.5, Ti – 0.8-1.7, F – 5-10. Экстрагент (100 % ТБФ) во всех случаях насыщали азотной кислотой до концентрации 1.5-2.0 моль/дм<sup>3</sup>. Для сохранения приемлемых коэффициентов распределения необходимо поддерживать концентрацию РЗЭ в водной фазе не более 40-50 г/дм<sup>3</sup>.

На рис.2 представлены экспериментальные данные по экстракции РЗЭ в присутствии высаливателя – плава нитрата кальция. Содержание нитратов РЗЭ в исходном растворе – 44.1 г/дм<sup>3</sup>, азотной кислоты – 1.5 моль/дм<sup>3</sup>.

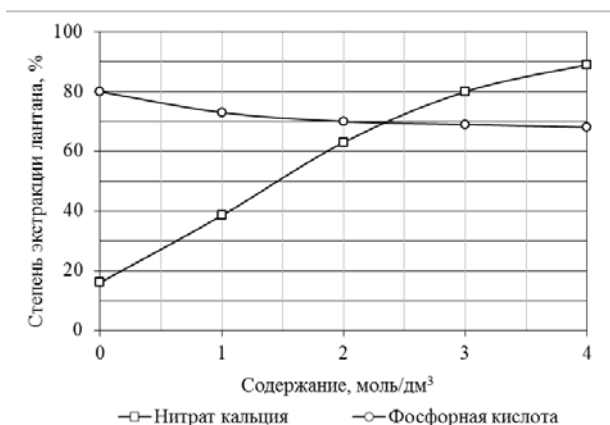


Рис.1. Влияние концентрации нитрата кальция и фосфорной кислоты на экстракцию нитрата лантана [3]

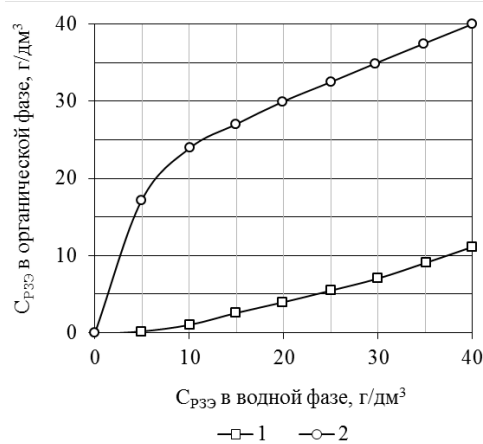


Рис.2. Изотермы экстракции нитратов РЗЭ: 1 – без введения плава нитрата кальция; 2 – при концентрации плава нитрата кальция 800 г/дм<sup>3</sup>

Из рис.2 видно, что введение плава нитрата кальция существенно увеличивает содержание РЗЭ в органической фазе даже при небольших концентрациях в водной фазе, что очень важно для организации противоточного процесса извлечения РЗЭ. Изотерма экстракции в присутствии солей плава нитрата кальция крутая, а в области насыщения концентрация РЗЭ в органической фазе увеличивается до 35-45 г/дм<sup>3</sup>.

Оптимальную концентрацию плава нитрата кальция можно определить, анализируя изменение концентрации РЗЭ при изменении содержания плава нитрата кальция в водной фазе. Как видно из рис.3, при концентрации 500-600 г/дм<sup>3</sup> (концентрация азотной кислоты в водной фазе – 1.4 моль/дм<sup>3</sup>) содержание РЗЭ в водной и органической фазах сравнивается, что соответствует коэффициенту распределения, равному 1 или несколько более.

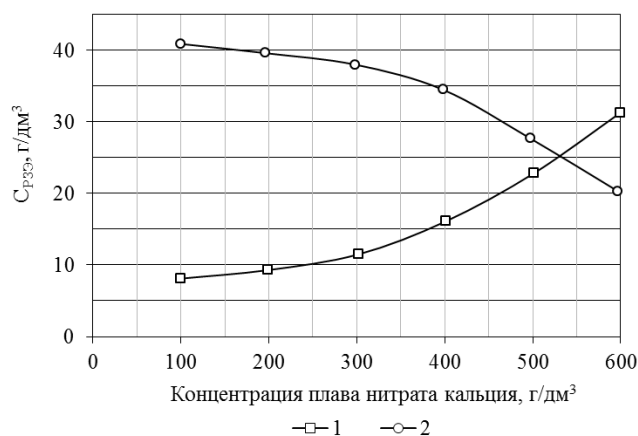


Рис.3. Изменение содержания РЗЭ в органической (1) и водной фазах (2) при изменении концентрации плава нитрата кальция в водной фазе

Следует отметить такое важное обстоятельство, как увеличение коэффициентов распределения 2-3 при уменьшении концентрации РЗЭ в водной фазе, что способствует более полному извлечению РЗЭ. При увеличении концентрации плава нитрата кальция до 800 г/дм³ коэффициенты распределения на начальных ступенях экстракции возрастают до 10-20. В процессе движения исходной водной фазы в противоточном экстракционном каскаде концентрация РЗЭ уменьшается с одновременным возрастанием коэффициентов распределения, что позволяет практически полно извлечь РЗЭ из раствора.

В органической фазе содержание РЗЭ достигает 35-45 г/дм³, в водной фазе рафината остаются 0.4-0.6 г/дм³ РЗЭ и практически все примеси железа, алюминия, титана, а также основная масса кальция, фосфора и фтора. Коэффициенты разделения наиболее экстрагируемых элементов фосфора и кальция от РЗЭ изменяются в следующих пределах:  $\beta_{РЗЭ/Са} = 10-12$ ,  $\beta_{РЗЭ/Р} = 5-7$ .

### Литература

1. Экстракционная очистка фосфатного редкоземельного концентрата / С. Д. Моисеев и др. // Химическая промышленность. 1981. № 8 С. 24-27.
2. Экстракция нейтральными органическими соединениями: справочник / З. И. Николотова. М.: Энергоатомиздат, 1999. 541 с.
3. Пат. 2118613 Российская Федерация, МПК<sup>6</sup>С 01 F 17/00. Способ извлечения редкоземельных элементов / Вальков А. В., Сергиевский В. В. № 97109439/25; заявл. 04.06.97; опубл. 10.09.98, Бюл. № 25.

**Р. А. Титов**

Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты  
E-mail: romantitrov@mail.ru

## СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ НЕФОТОРЕФРАКТИВНЫМИ КАТИОНАМИ ЦИНКА И БОРА

### Введение

В настоящее время для решения задач преобразования излучения и управления характеристиками преобразованного излучения актуально получение высокосовершенных оптических материалов на основе нелинейно-оптического кристалла ниобата лития ( $\text{LiNbO}_3$ ) с предельно низким эффектом фоторефракции. Одним из способов существенного снижения эффекта фоторефракции является легирование конгруэнтного кристалла ( $R = \text{Li/Nb} = 0.946$ ) «нефоторефрактивными» катионами, которые хорошо входят в кислородные октаэдры структуры кристалла  $\text{LiNbO}_3$ . Такое легирование приводит, прежде всего, к вытеснению легирующими катионами основных дефектов ( $\text{Nb}_{\text{Li}}$ ) катионной подрешетки конгруэнтного кристалла  $\text{LiNbO}_3$  –

катионов  $Nb^{5+}$ , находящихся в позициях катионов  $Li^+$ , к изменению числа вакантных октаэдров и к перераспределению основных катионов по октаэдрам.

Наиболее сильное снижение эффекта фоторефракции (почти на два порядка) наблюдается при превышении в кристалле концентрации «нефоторефрактивных» катионов выше «пороговых» значений [1]. Исследования показывают, что в области пороговых концентраций кардинально изменяются структурированность расплава и механизм вхождения легирующих катионов в структуру кристалла. Недостатком сильного легирования является то, что оно приводит к высокой структурной неоднородности монокристаллов  $LiNbO_3$ .

В свою очередь, неметаллические катионы практически не входят в кислородные октаэдры структуры кристалла  $LiNbO_3$ . По этой причине исследования влияния легирования неметаллическими катионами на структуру и физические характеристики монокристаллов  $LiNbO_3$  считались неперспективными и в литературе ранее не освещались. Однако легирующие неметаллические катионы, входя в следовых количествах в структуру кристалла, могут оказывать заметное влияние на структуру расплава и его физико-химические характеристики, на условия кристаллизации расплава, а следовательно, на характеристики и особенно вторичную структуру выращенного кристалла. Как правило, в малых количествах неметаллические катионы (например, катионы  $V^{3+}$ ) повышают оптическое совершенство кристалла [2].

Выяснение природы высокого оптического качества монокристаллов  $LiNbO_3:V$  представляет несомненный интерес вследствие высокой структурной и оптической однородности и низкого эффекта фоторефракции полученных кристаллов  $LiNbO_3:V$ .

В данной работе по спектрам КРС, чувствительным к изменению взаимодействий между структурными единицами кристалла, исследовано изменение вторичной структуры серии монокристаллов  $LiNbO_3:V$  (0.55–1.24 мол. %) и  $LiNbO_3:Zn$  (0.04–5.84 мол. %). Оптическая и структурная однородность кристаллов исследована методом ФИРС. Результаты для кристаллов, легированных  $Zn^{2+}$  и  $V^{3+}$ , сравнивались с результатами, полученными для номинально чистых стехиометрических ( $Li/Nb = 1$ ) и конгруэнтных кристаллов.

### Методика эксперимента

Кристаллы выращивались в воздушной атмосфере методом Чохральского на установке «Кристалл-2». Легированные катионами  $Zn^{2+}$  и  $V^{3+}$  кристаллы конгруэнтного состава ( $R = Li/Nb = 0.946$ ) выращивались из расплава конгруэнтного состава. Выращивание номинально чистого кристалла стехиометрического состава ( $R = 1$ ) осуществлялось из расплава с 58.6 мол. %  $Li_2O$ . В обоих случаях использовалась оригинальная гранулированная шихта НЛ, синтезированная в ИХТРЭМС КНЦ РАН. Легирующая примесь вводилась в виде  $ZnO$  и  $V_2O_3$  квалификации «ос. ч.» [2].

Спектры КРС возбуждались с помощью аргонового лазера Spectra Physics (модель 2018-RM) с длиной волны 514.5 нм и регистрировались спектрографом Т64000 производства фирмы Horiba Jobin Yvon с использованием конфокального микроскопа. Чтобы уменьшить влияние эффекта фоторефракции на спектр КРС, спектры возбуждались излучением малой мощности (3 мВт). Все спектры регистрировались с разрешением  $1.0 \text{ см}^{-1}$ . Обработка спектров производилась с использованием пакета программ Horiba Lab Spec 5.0 и Origin 8.1. Точность определения частот, ширин и интенсивностей линий  $\pm 1.0$ ,  $\pm 3.0 \text{ см}^{-1}$  и 5 % соответственно. В экспериментах по ФИРС применялся лазер Nd:YAG (MLL-100) с длиной волны 532 нм и мощностью от 1 до 160 мВт.

### Результаты и обсуждение

Спектр КРС кристалла  $LiNbO_3$  в литературе хорошо изучен экспериментально. На рис.1 приведены фрагменты спектров КРС исследованных кристаллов  $LiNbO_3:Zn$  в геометриях рассеяния  $\Upsilon(ZZ)\bar{\Upsilon}$  (активны  $A_1(TO)$  фононы) и  $\Upsilon(ZX)\bar{\Upsilon}$  (активны  $E(TO)$  фононы), где обнаружены наиболее сильные изменения при увеличении концентрации цинка. Для сравнения на рис.1 приведены также спектры КРС номинально чистых стехиометрических и конгруэнтных кристаллов  $LiNbO_3$ .

Из рис.1 видно, что с изменением концентрации  $Zn$  в кристалле  $LiNbO_3$  наблюдаются изменения во всем спектре: в области двухчастичных состояний акустических фононов ( $100-150 \text{ см}^{-1}$ ), в области колебаний катионов, находящихся в кислородных октаэдрах  $VO_6(B - Li, Nb, \text{ легирующий катион})$  ( $200-300 \text{ см}^{-1}$ ), в области колебаний атомов кислорода кислородных октаэдров ( $500-900 \text{ см}^{-1}$ ). При этом изменяются только ширина и интенсивность спектральных линий, а их частоты остаются постоянными, что говорит о малости влияния эффектов изменения вторичной структуры, возникающих при изменении концентрации легирующих катионов  $Zn^{2+}$ . Обращает на себя внимание

аномальное и скачкообразное поведение с увеличением концентрации цинка в кристалле интенсивности и ширины линии с частотой  $630\text{ см}^{-1}$ , соответствующей колебаниям атомов кислорода  $A_1(TO)$  типа симметрии кислородных октаэдров, и интенсивности линии с частотой  $120\text{ см}^{-1}$   $A_1(LO)$ , соответствующей двухчастичным состояниям акустических фононов с суммарным волновым вектором, равным нулю (рис. 1). Полученные данные свидетельствуют о том, что при увеличении концентрации цинка в кристалле  $\text{LiNbO}_3$  в области выше концентрационного порога  $\sim 6.76$  мол. %  $\text{ZnO}$  в целом происходит увеличение беспорядка в чередовании основных легирующих катионов и вакансий вдоль полярной оси кристалла и «возмущение» октаэдров  $\text{VO}_6$ .

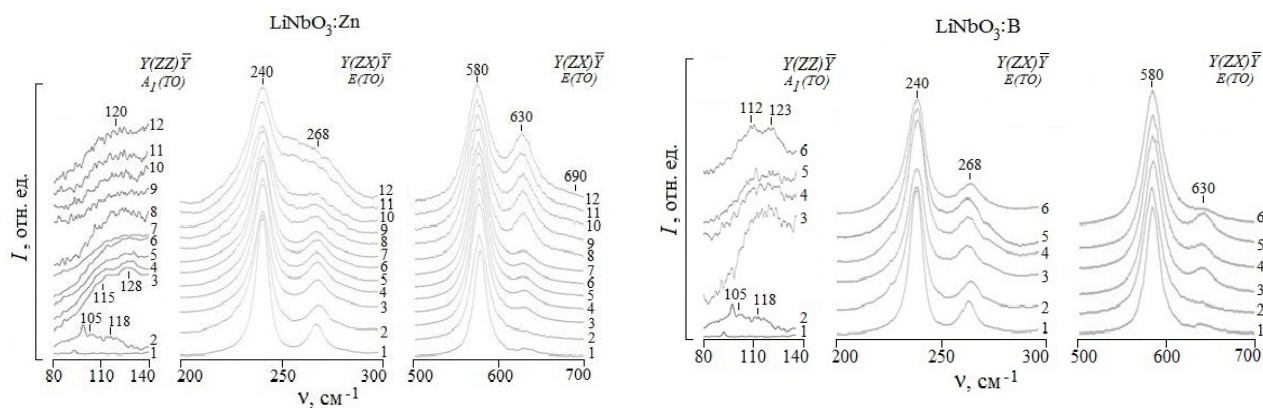


Рис.1. Фрагменты спектров КРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ стех (1),  $\text{LiNbO}_3$ конг (2) и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (0.04 (3), 0.07 (4), 1.19 (5), 1.39 (6), 2.01 (7), 3.43 (8), 3.95 (9), 5.19 (10, 11), 5.84 (12) мол. %  $\text{ZnO}$ ) и  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (0.55 (3), 0.69 (4), 0.83 (5), 1.24 (6) мол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) в геометриях рассеяния  $Y(ZX)\bar{Y}$  и  $Y(ZZ)\bar{Y}$

Согласно правилам отбора, в геометрии рассеяния  $Y(ZX)\bar{Y}$  должны проявляться фундаментальные колебания только  $E(TO)$  типа симметрии, а в геометрии рассеяния  $Y(ZZ)\bar{Y}$  – фундаментальные колебания только  $A_1(LO)$  типа симметрии. Однако, вследствие наличия эффекта фоторефракции, в геометрии  $Y(ZX)\bar{Y}$  с интенсивностью, пропорциональной величине эффекта фоторефракции, дополнительно проявляются колебания  $A_1(LO)$  типа симметрии, запрещенные правилами отбора для геометрии рассеяния  $Y(ZX)\bar{Y}$ . При этом наиболее удобной аналитической линией для оценки величины эффекта фоторефракции является линия с частотой  $630\text{ см}^{-1}$ . Из рис.1 видно, что интенсивность линии с частотой  $630\text{ см}^{-1}$  существенно и скачкообразно возрастает при увеличении концентрации цинка в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ . Однако обнаруженное нами увеличение интенсивности «запрещенной» линии с частотой  $630\text{ см}^{-1}$  не может быть обусловлено увеличением эффекта фоторефракции в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  с увеличением концентрации  $\text{Zn}^{2+}$ , поскольку в литературе надежно установлено, что эффект фоторефракции уменьшается с увеличением концентрации  $\text{Zn}^{2+}$ . Кроме того, нами использовалось возбуждающее излучение малой мощности – 3 мВт. Таким образом, в данном случае только процессы разупорядочения структуры кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  с увеличением концентрации  $\text{ZnO}$  приводят к увеличению интенсивности «запрещенной» линии.

В спектре КРС кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  ширины линий с частотами  $630$  и  $876\text{ см}^{-1}$ , отвечающие, соответственно, колебаниям атомов кислорода кислородных октаэдров структуры  $A_1(LO)$  типа симметрии и валентным мостиковым колебаниям атомов кислорода  $A_1(LO)$  типа симметрии, испытывают сильную концентрационную зависимость и наиболее сильные изломы (рис.2а). Такое поведение ширин линий обусловлено анизотропным расширением кислородных октаэдров вдоль полярной оси вследствие того, что ионный радиус катионов  $\text{Zn}^{2+}$  ( $0.74\text{ \AA}$ ) больше ионных радиусов основных катионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$  ( $0.68$  и  $0.68\text{ \AA}$ ). Изломы в концентрационном поведении ширин линий могут быть обусловлены изменением механизма вхождения легирующих катионов в катионную подрешетку кристалла вблизи пороговых концентраций.

Поведение интенсивности линии с частотой  $120\text{ см}^{-1}$  (рис.1) может указывать на явное проявление эффектов упорядочения структурных единиц катионной подрешетки [3]. Установлено, что спектр стехиометрического кристалла ( $\text{Li/Nb} = 1$ ), отличающегося наиболее упорядоченной катионной подрешеткой, а также отсутствием основных структурных дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  характеризуется отсутствием линии  $120\text{ см}^{-1}$ . В спектре конгруэнтного кристалла линия с частотой  $120\text{ см}^{-1}$

расщеплена на две линии с частотами 105 и 118  $\text{см}^{-1}$ . При этом интенсивность этой линии в спектре кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  возрастает с увеличением концентрации  $\text{Zn}^{2+}$  в кристалле. Факт уменьшения интенсивности линии с частотой 120  $\text{см}^{-1}$  в спектре КРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (2.01 мол. %  $\text{ZnO}$ ) и  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  (3.95 мол. %  $\text{ZnO}$ ) свидетельствует об увеличении степени упорядочения структурных единиц катионной подрешетки в этих кристаллах. Уменьшение интенсивности линии с частотой 120  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует также и об уменьшении количества дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  в кристалле при его легировании  $\text{Zn}^{2+}$ .

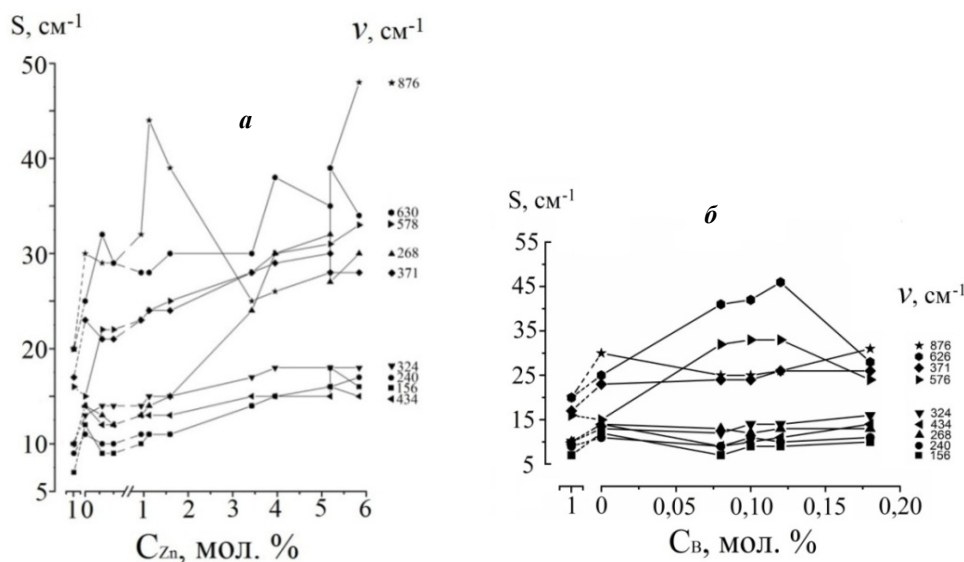


Рис.2. Диаграммы зависимости ширин основных линий в спектрах КРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ ,  $\text{LiNbO}_3:\text{V}$ , а также легированных катионами  $\text{Zn}^{2+}$

Интересны результаты, полученные по монокристаллам  $\text{LiNbO}_3:\text{V}$ . Из рис. 1 видно, что большее значение ширина линии с частотой 630  $\text{см}^{-1}$  имеет в спектре КРС кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{V}$  (0.55-0.83 мол. %  $\text{V}_2\text{O}_3$ ), что свидетельствует о максимальном для данного диапазона концентрации катионов  $\text{V}^{3+}$  искажении кислородных октаэдров. Ширины других линий практически не изменяются при изменении концентрации бора. Наименьшее значение интенсивность линии с частотой 630  $\text{см}^{-1}$  имеет в спектре кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{конг}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{стех}$ , а наибольшее –  $\text{LiNbO}_3:\text{V}$  (0.55-0.83 мол. %  $\text{V}_2\text{O}_3$ ). Причем интенсивность этой линии в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{V}$  сначала возрастает с увеличением концентрации  $\text{V}^{3+}$ , а затем снижается.

Катионы  $\text{V}^{3+}$  определенным образом структурируют расплав. При этом кристалл (при малых концентрациях  $\text{V}^{3+}$  в расплаве) обладает более высокой оптической и структурной однородностью по сравнению с номинально чистым кристаллом конгруэнтного состава. Природа этого интересного факта, по-видимому, связана с изменением вязкости и структуры расплава ниобата лития, содержащего примесь бора, а следовательно, и механизма кристаллизации. Наиболее низким эффектом фоторефракции, согласно данным ФИРС, обладает кристалл  $\text{LiNbO}_3:\text{V}$  (1.24 мол. %  $\text{V}_2\text{O}_3$ ).

Из рис.2б видно, что легирование небольшими количествами  $\text{V}^{3+}$  приводит к уменьшению ширины одних и увеличению ширины других линий в спектре КРС, что свидетельствует об анизотропном влиянии легирующей добавки на структуру кристалла. Обращает на себя внимание тот факт, что здесь наиболее сильную зависимость от концентрации  $\text{V}^{3+}$  испытывают линии, расположенные в области колебаний кислородных октаэдров. При этом следует отметить интересное поведение ширин линий с частотами 576 ( $E(\text{TO})$ ), 630  $\text{см}^{-1}$  ( $A_1(\text{TO})$ ), 876  $\text{см}^{-1}$  ( $A_1(\text{LO})$ ). Линии с частотами 576 и 630  $\text{см}^{-1}$  испытывают существенное уширение при легировании конгруэнтного расплава  $\text{LiNbO}_3$  катионами  $\text{V}^{3+}$  и рост их ширин продолжается вплоть до 0.83 мол. %  $\text{V}^{3+}$  в шихте. При этом ширина линии с частотой 876  $\text{см}^{-1}$ , наоборот, уменьшается. Полученные данные свидетельствуют о «возмущении» катионами  $\text{V}^{3+}$  кислородных октаэдров в структуре кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{V}$  (0.55, 0.69, 0.83 мол. %  $\text{V}_2\text{O}_3$ ). Однако в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{V}$  (1.24 мол. %  $\text{V}_2\text{O}_3$ ) наблюдается значительное сужение этих линий, что свидетельствует об уменьшении «возмущения» октаэдров.

Из рис.1 видно, что интенсивность линии с частотой  $120\text{ см}^{-1}$  в спектре кристаллов  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  сначала уменьшается с увеличением концентрации катионов  $\text{B}^{3+}$  в кристалле, а затем растет. Факт концентрационного уменьшения интенсивности линии с частотой  $120\text{ см}^{-1}$  также подтверждает существование области упорядочения структурных единиц катионной подрешетки кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ , возникающей при легировании катионами с ионными радиусами, близкими к радиусам ионов  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Li}^+$ . При этом в спектре кристалла  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  (1.24 мол. %) линия расщеплена на два компонента с частотами 112 и  $123\text{ см}^{-1}$  (рис.1), что свидетельствует о высоком структурном совершенстве этого кристалла. Уменьшение интенсивности линии с частотой  $120\text{ см}^{-1}$  свидетельствует также и об уменьшении количества дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  в кристалле при его легировании катионами  $\text{B}^{3+}$  [4].

### **Заключение**

Полученные данные свидетельствуют о скачкообразном (пороговом) характере изменения порядка чередования основных ( $\text{Li}^+$  и  $\text{Nb}^{5+}$ ), легирующих  $\text{Zn}^{2+}$  и вакансий вдоль полярной оси кристалла и о скачкообразном анизотропном расширении кислородных октаэдров вдоль полярной оси с изменением концентрации цинка в кристалле. По концентрационной зависимости ширины линий, соответствующих фундаментальным колебаниям, а также интенсивности линии с частотой  $120\text{ см}^{-1}$ , в кристаллах  $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$  и  $\text{LiNbO}_3:\text{B}$  обнаружено наличие области повышенного упорядочения структурных единиц катионной подрешетки. Показано, что при легировании кристалла  $\text{LiNbO}_3$  катионами  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{B}^{3+}$  (несмотря на то, что  $\text{B}^{3+}$  входит в структуру кристалла на уровне следовых количеств) уменьшается количество дефектов  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  и эффект фоторефракции. По спектрам КРС и картинам ФИРС показано, что с увеличением концентрации легирующих добавок  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{B}^{3+}$  в кристалле эффект фоторефракции уменьшается нелинейно.

### **Литература**

1. Ниобат лития: дефекты, фоторефракция, колебательный спектр, поляритоны / Н. В. Сидоров [и др.]. М.: Наука, 2003. 255 с.
2. Сидоров Н. В., Титов Р. А. Структурное упорядочение и фоторефрактивный эффект в кристаллах ниобата лития, легированных цинком и бором // Наука и образование – 2015: материалы междунар. науч.-практ. конф. (г. Мурманск, 1 ноября 2015 г.). Мурманск: Изд-во МГТУ, 2015. С. 89-95.
3. Яничев А. А. Процессы разупорядочения в фоторефрактивных монокристаллах ниобата лития и их проявление в спектрах комбинационного рассеяния света: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Апатиты, 2011. 152 с.
4. Крук А. А. Структурный беспорядок и оптические процессы в кристаллах ниобата лития с низким эффектом фоторефракции: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Апатиты, 2015. 170 с.

### ***А. В. Усолец***

*Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты*

*E-mail: feodal51@mail.ru*

## **ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ПРЕКУРСОРА НА СИНТЕЗ ЦИРКОНАТА ЛАНТАНА**

### **Введение**

Цирконаты редкоземельных элементов  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  являются перспективными материалами для применения в качестве термобарьерных покрытий, ионных проводников, диэлектрических материалов, а также как матрицы для утилизации высокоактивных отходов [1, 2]. При обычном твердофазном синтезе цирконата лантана  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  требуется нагревание смеси оксидов циркония и лантана при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ . Актуальной является разработка методов синтеза цирконата лантана при пониженных температурах, что может быть достигнуто на основе применения механоактивации (МА) [3]. Целью данной работы является изучение влияния предварительной МА прекурсора, полученного совместным осаждением гидроксидов лантана и циркония, на синтез  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

## Экспериментальная часть

При получении прекурсора  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  обратным осаждением в качестве исходных реактивов использовали нитрат лантана ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , квалификация «х. ч.») и оксинитрат циркония ( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , квалификация «х. ч.»). Навески нитрата лантана и оксинитрата циркония растворяли в дистиллированной воде для приготовления 0.5 М растворов, которые затем объединяли. Осаждение смешанного гидроксида проводили постепенным добавлением к 5 %-му раствору аммиака объединенного раствора солей при перемешивании на магнитной мешалке до значения  $\text{pH} = 9.1$ . Полученный осадок промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на нитрат-ион. Твердую фазу от промывных вод отделяли декантацией и центрифугированием. Степень отмывки от нитрат-иона контролировали путем добавления к центрифугату раствора диметиламина. Осадок сушили сначала на воздухе при комнатной температуре в течение 24 ч, а затем в сушильном шкафу в течение 24 ч при температуре 110 °С.

Механоактивацию полученного прекурсора  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (загрузка 10 г) проводили в механической ступке Fritsch Pulverisette 2 в течение 12 ч.

Прокаливание смесей выполняли в электропечи SNOL 6,7/1300 и в силитовой печи Carbolite в воздушной атмосфере. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Съемка рентгенограмм проводилась с шагом  $0.02^\circ(2\theta)$ , время накопления сигнала в каждой точке – 1 с. Термический анализ выполняли на установке NETZSCH STA 409 PC/PG в интервале температур 20-1300 °С. Результаты получены в режиме нагрева образца со скоростью 10 °С/мин в тигле из оксида алюминия в атмосфере аргона. Данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были получены с использованием микроскопа JEOLJEM-2100F.

## Результаты и их обсуждение

Данные термического анализа исходного и МА-прекурсора представлены на рис.1. На кривых ДТА обоих образцов (рис.1а) присутствует эндотермический пик при температуре 110 °С, соответствующий удалению адсорбированной воды. Важным отличием двух образцов является присутствие на кривой ДТА МА-прекурсора экзотермического пика с максимумом 850 °С, который можно отнести к кристаллизации цирконата лантана.

Согласно данным термогравиметрии (рис.1б) нагревание исходного прекурсора в интервале от комнатной температуры до 1300 °С сопровождается непрерывной убылью массы. При температуре 1300 °С общая потеря массы для этого образца составила 23.08 %. Ход кривой ТГ указывает на то, что уже при 1100 °С завершается процесс удаления летучих компонентов. Для аналогичного МА-прекурсора общая убыль массы составила 20.67 %, при этом процесс уменьшения массы завершается при температуре 1200 °С. Это свидетельствует о том, что в ходе механической обработки в ступке, которая не изолирована от окружающей среды, происходит удаление части летучих компонентов (предположительно воды) из прекурсора.

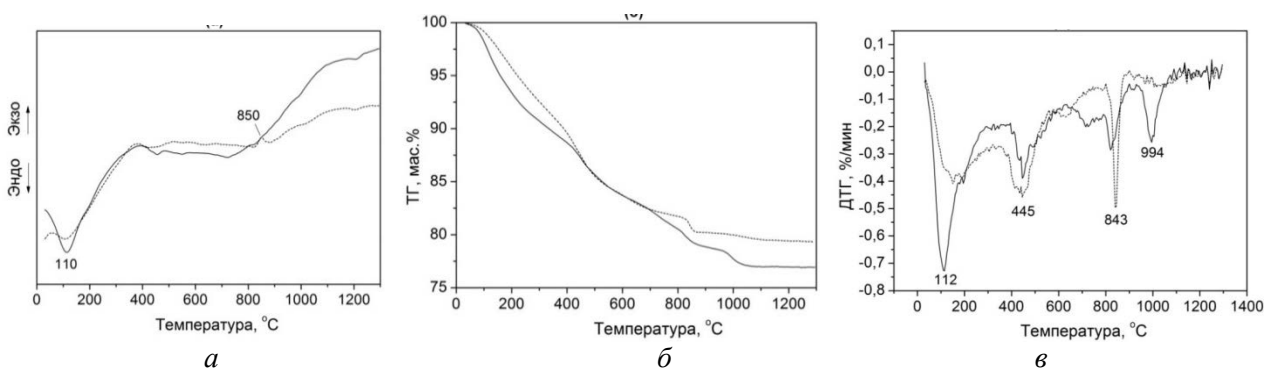


Рис.1. Кривые ДТА (а), ТГ (б) и ДТГ (в) исходного прекурсора (сплошные линии) и прекурсора после 12 ч МА в механической ступке (пунктир)

Ход кривых ДТГ (рис.1в) аналогичен для обоих образцов. Экстремумы в области 112 и 445 °С в согласии с кривыми ДТА отвечают удалению неструктурной и структурной воды соответственно. Сильный экстремум при температуре 843 °С, по-видимому, соответствует снижению массы образцов при кристаллизации, которой отвечает экзопик при 850 °С на кривой ДТА (рис.1а). Экстремум при температуре 994 °С на кривой ДТГ исходного прекурсора, вероятно, соответствует удалению  $\text{CO}_2$ .

Данные термического анализа подтверждаются результатами рентгенофазового анализа прокаленных прекурсоров.

На рис.2 изображены рентгенограммы исходного прекурсора  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (А) и прекурсора, механоактивированного в течение 12 ч в механической ступке (В), прокаленных при различных температурах. Продукты практически рентгеноаморфны после прокаливания при  $700^\circ\text{C}$ . После прокаливания прекурсоров А и В при температуре  $750^\circ\text{C}$  наблюдаются несколько пиков  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  со структурой флюорита [4]. Для прекурсора А интенсивность пиков постепенно увеличивается с ростом температуры прокаливания в пределах от  $800$  до  $1100^\circ\text{C}$  (рис.2А), в то время как в случае прекурсора В кристаллизация  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  происходит в узком температурном интервале около  $800^\circ\text{C}$ . По сравнению с прокаленным прекурсором А степень кристалличности прокаленного прекурсора В заметно выше. Это свидетельствует о том, что предварительное измельчение прекурсора ускоряет кристаллизацию  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  в процессе последующей термической обработки.

Следует отметить, что пики малой интенсивности (331) и (511), которые проявляются в рентгенограммах прекурсоров А и В, прокаленных при  $1100^\circ\text{C}$  (рис.2), не заметны в рентгенограммах образцов, прокаленных при более низких температурах. Существование этих пиков является характерной чертой фазы пироклора, которая, по-видимому, образовалась из фазы флюорита [4-6].

Отчетливо видна разница между прекурсорами, прокаленными при температуре  $1100^\circ\text{C}$ . После прокаливания прекурсора В получается однофазный  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  со структурой пироклора, в то время как на рентгенограмме прокаленного прекурсора А имеются несколько дополнительных пиков малой интенсивности, которые относятся к тетрагональному и/или кубическому диоксиду циркония  $\text{ZrO}_2$  и оксиду лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Образование смеси  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  со структурой пироклора и тетрагонального/кубического  $\text{ZrO}_2$  наблюдалось в прекурсор, синтезированном соосаждением гидроксидов лантана и циркония из водного раствора оксинитрата циркония и нитрата лантана, с последующим прокаливанием при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в течение 2 ч [7].

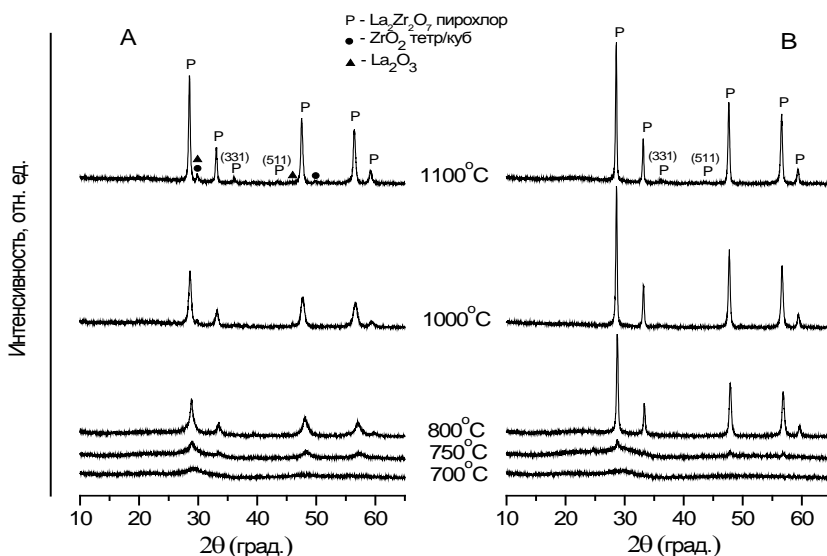


Рис.2. Рентгенограммы исходного прекурсора  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (А) и прекурсора, механоактивированного в течение 12 ч в механической ступке (В), после прокаливания в течение 3 ч при температуре  $700, 750, 800, 1000$  и  $1100^\circ\text{C}$

Вполне вероятно, что совместно осажденные гидроксид циркония и гидроксид лантана в прекурсор А не полностью диспергированы на молекулярном уровне и частично присутствуют в виде отдельных гидроксидов. В результате, соответствующие оксиды появляются в прокаленных образцах (рис.2А). Предварительное измельчение приводит к более полной гомогенизации прекурсора и формированию однофазного цирконата лантана после прокаливания (рис.2В).

Исходный и механоактивированный прекурсора, прокаленные при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение 3 ч, были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Отчетливо видно, что частицы, полученные в результате прокаливания исходного прекурсора заметно превышают полученные после прокаливания механоактивированного прекурсора (рис.3).



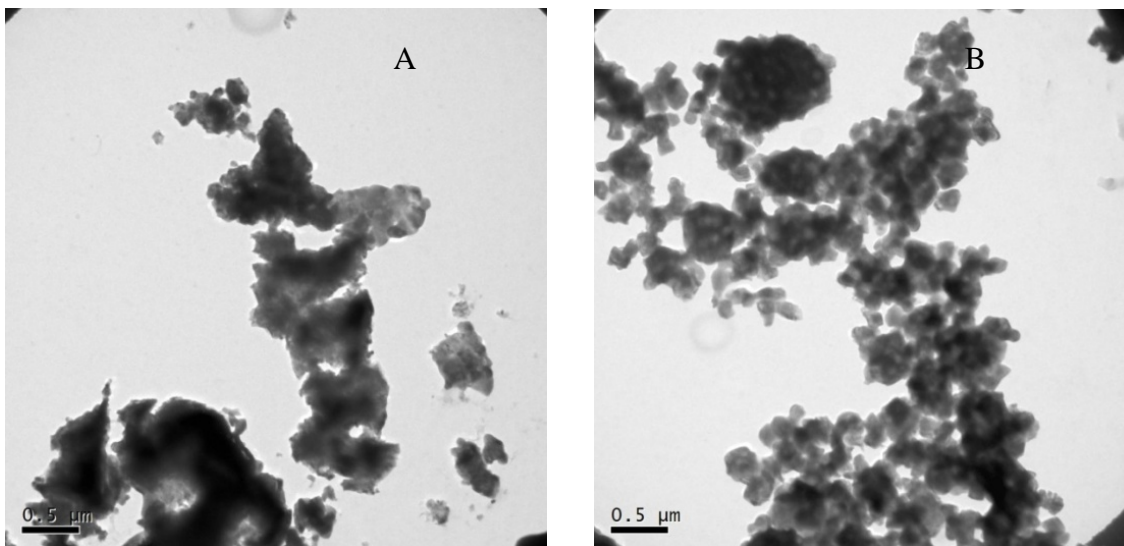


Рис.3. ПЭМ-изображения исходного прекурсора  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (А) и прекурсора, механоактивированного в течение 12 ч в механической ступке (В), после прокаливания в течение 3 ч при температуре 1100 °С

Используя метод Уильямсона – Холла, по уширению пиков на рентгенограммах был рассчитан эффективный размер кристаллитов  $D$  и микродеформации  $\epsilon$  в  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , полученных прокаливанием исходного и механоактивированного прекурсоров при температуре 800, 1000 и 1100 °С по следующему уравнению

$$B \cdot \cos \theta / \lambda = 1/D + 4\epsilon \cdot \sin \theta / \lambda,$$

где  $B$  – экспериментальная интегральная ширина в радианах  $2\theta$ ;  $\theta$  – угол дифракции;  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения (0.154176 нм).

Размер кристаллитов  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  после прокаливания при температуре 800, 1000 и 1100 °С составил 15, 35, 50 нм для исходного и 43, 79, 121 нм для МА прекурсоров соответственно. Повышенные размеры кристаллитов  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , полученного из МА прекурсора, связаны с ускорением процесса кристаллизации. Среднее значение  $\epsilon$  составляет  $(1.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$  и  $(0.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$  для  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , полученного из исходного и МА прекурсоров, соответственно. Таким образом, МА прекурсора уменьшает микродеформации в синтезированном  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

В работе проведен синтез цирконата лантана  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  прокаливанием прекурсора, полученного совместным осаждением гидроксидов лантана и циркония. Применение МА позволяет более полно удалять летучие примеси (воду и углекислый газ) при синтезе нанокристаллического  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  из прекурсора. В случае применения МА прокаливание прекурсора при температуре 800-1000 °С в течение 3 ч позволяет получить однофазные порошки нанокристаллического  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

*Автор благодарит В. Н. Неведомского (Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург) за проведение исследования образцов методом просвечивающей электронной микроскопии.*

### Литература

1. ЖНХ / В. В. Попов [и др.]. 2011. Т. 56, № 10. С. 1617-1623.
2. Композиты и наноструктуры / В. Г. Севастьянов [и др.]. 2009. № 1. С. 50-58.
3. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
4. Kido H., Komarneni S., Rustum R. Preparation of  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  by Sol-Gel Route // J Am. Ceram. Soc. 1991. No. 74[2]. P. 422-24.
5. Coprecipitation synthesis and thermal conductivity of  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  / H. Chen [et al.] // J. Alloys Compd. 2009. No. 480. P. 843-848.
6. Effects of the counter-cation nature and preparation method on the structure of  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  / W. Duarte [et al.] // J. Mater. Sci. 2015. No. 50. P. 463-475.
7. Duarte W., Yardelle M., Rossignol S. Effect of the precursor nature and preparation mode on the coarsening of  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  compounds // Ceramics International. 2016. No. 42. P.1197-1209.

Ю. А. Черкун<sup>1</sup>, А. А. Широкая<sup>2</sup>, С. В. Дрогобузская<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты

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

E-mail: Drogo\_sv@chemy.kolasc.net.ru

## СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ХЛОРИДНО-НИТРАТНЫХ И ХЛОРИДНО-СУЛЬФАТНЫХ РАСТВОРОВ ВОЛОКНОМ ФИБАН АК-22

В связи с ростом потребления платиновых металлов (ПМ) в различных областях актуальной остается задача их извлечения из вторичного сырья (отработанных катализаторов, электронного лома, шлаков, пыли и других отходов). Поскольку концентрации ПМ в технологических растворах малы, целесообразным способом их извлечения является сорбционный. Наиболее перспективны для этих целей сорбенты волокнистой структуры. Хелатные волокна выгодно отличаются от других сорбентов избирательностью, высокой эффективностью и хорошими кинетическими характеристиками. Для сорбционного извлечения ПМ нами использовано полиакрилонитрильное аминокарбоксильное волокно ФИБАН АК-22, которое синтезировано в Институте физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси и хорошо зарекомендовало себя для извлечения ПМ из хлоридных растворов (табл.1) [1].

Таблица 1

Свойства волокна ФИБАН АК-22 по данным производителя

Функциональная группа	$\equiv\text{N}$ ; $=\text{NH}$ ; $-\text{NH}_2$ ; $-\text{COOH}$
Полимерная матрица	Полиакрилонитрильное волокно
Физическая форма	Светло-желтое, поверхностная плотность 0.3-1.0 кг/м <sup>2</sup> , толщина 3-12 мм, объемная плотность 0.1 кг/дм <sup>3</sup>
Оптимальная емкость, мг-экв/г	3.5 (по аминогруппам), 1.0 (по -COOH)
Набухание, г H <sub>2</sub> O/г ионита	0.7
Рабочий интервал pH	1-8
Рабочий интервал температур	0-80 °С, кратковременный нагрев до 140 °С
Стойкость к агрессивным средам	HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (конц.). NaOH-гидролиз с накоплением карбоксильных групп, устойчиво ко всем органическим растворителям
Осмотическая стойкость	Не разрушается в циклах кислотного-содовой обработки, увлажнения-высушивания

Данная работа посвящена изучению влияния азотной и серной кислот на сорбционное извлечение хлоридных комплексов платиновых металлов и выбору условий извлечения платиновых металлов из модельных растворов.

Сорбционное извлечение комплексов платины (IV), палладия (II), родия (III), рутения (IV), осмия (IV), иридия (IV) проводили в статических условиях при соотношении жидкой и твердой фазы 1:250, варьируя концентрацию азотной и серной кислоты в системе. 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 и K<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Cl<sub>6</sub>. Исходные растворы платиновых металлов (1 г/л) готовили из реактивов по точной навеске, стабилизируя введением 3 моль/л соляной кислоты. Модельные растворы готовили непосредственно перед проведением эксперимента.

Работы проводили при комнатной и повышенной температуре (70 °С). Время контакта фаз составляло 2 ч при постоянном перемешивании, для чего использовали перемешивающее устройство LS-100 (Россия) с возможностью нагревания. Использовали волокно в хлоридной форме, предварительно его подвергали очистке, обрабатывая растворами 0.1 М щелочи и соляной кислоты. После удаления избытка кислоты до pH 3-3.5 волокно использовали в работе. Для оценки извлечения ПМ изменяли концентрацию серной и азотной кислоты (от 0.25 до 3 моль/л) при постоянной концентрации хлорид-иона. Концентрацию металлов в равновесных растворах измеряли с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Optima 8300 или масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой ELAN-9000 DRC-e (Perkin Elmer, США). На основе

полученных данных были проведены расчеты степеней извлечения платиновых металлов ФИБАН АК-22 и получены их зависимости от концентрации серной и азотной кислоты.

В табл.2 и 3 представлены сведения о степени извлечения ПМ при концентрации хлорид-иона в системе 0.5 и 1 моль/л. При концентрации  $C_{Cl^-}$  ~0,5 моль/л степень извлечения всех металлов превышает 98 %, а степень извлечения осмия свыше 96 %. Увеличение концентрации серной кислоты до 3 моль/л не оказывает существенного влияния на степень извлечения ПМ, кроме осмия, степень извлечения которого возрастает с 96 до 99 %. Повышение температуры влияет на извлечение благородных металлов незначительно.

В системах с концентрацией хлорид-иона 1 моль/л (табл.3) извлечение платиновых металлов находится на уровне 97.5-99.7 %, а осмия свыше 93 %. Сорбция последнего возрастает с увеличением температуры до 70 °С и концентрации серной кислоты до 3 моль/л. На остальные металлы эти параметры существенного влияния не оказывают.

Согласно литературным сведениям, в данных условиях (при  $C_{Cl^-} > 0.5$  моль/л) в растворах могут существовать хлоридные комплексные соединения типа  $[PtCl_6]^{2-}$ ,  $[PdCl_4]^{2-}$ ,  $[Pd(H_2O)Cl_3]$ ,  $[RhCl_6]^{3-}$ ,  $[Rh(H_2O)Cl_5]^{2-}$ ,  $[Rh(H_2O)_2Cl_4]$ ,  $[Ru(OH)_2Cl_4]^{2-}$ ,  $[Ru_2OCl_8(H_2O)_2]^{2-}$ ,  $[Ru_2O_2Cl_6(H_2O)_2]^{2-}$ ,  $[IrCl_6]^{2-}$ ,  $[Ir(OH)_2Cl_4]^{2-}$  и  $[OsCl_6]^{2-}$ . О составе сульфатных комплексов платиновых металлов сведений существенно меньше. Известно о существовании соединений типа  $[Pt(H_2O)_2(SO_4)_2]$ ,  $[Pt(OH)_2(H_2O)_2(SO_4)_2]$ ,  $[Pd(H_2O)_3HSO_4]^+$ ,  $[Pd(H_2O)(HSO_4)_3]$ ,  $[RuO_2(SO_4)_2(H_2O)]^{2-}$ ,  $[Rh(SO_4)_2(H_2O)_4]$ ,  $[Rh(SO_4)_2(H_2O)_3]$ ,  $[Ir_3O(SO_4)_9]^{9-}$  и  $[Ir_3O(SO_4)_6(H_2O)_3]^{4-}$  при концентрации сульфат-иона от 0.5 до 5 моль/л и температуре от 20 до 65 °С [2]. Хлоридные комплексные соединения ПМ более устойчивы, поэтому введение в раствор серной кислоты может не привести к появлению сульфатных соединений. Однако это утверждение требует доказательств путем получения спектров ПМ в растворах. О составе смешанных комплексов и скорости перехода одних соединений в другие литературных данных не найдено.

Таблица 2

Степень извлечения ПМ из хлоридно-сульфатных растворов,  $C_{Cl^-}$  0.5 моль/л

$C_{H_2SO_4}$ , моль/л	0.25		0.5		1.0		2.0		3.0	
Элемент	Температура, °С									
	20	70	20	70	20	70	20	70	20	70
Ru	99.0	99.0	98.8	98.9	98.7	99.0	98.7	99.2	99.0	99.4
Rh	98.9	99.0	98.4	98.5	98.3	98.9	98.4	99.0	98.7	99.0
Pd	99.2	99.4	99.9	99.9	98.9	98.9	98.7	98.8	98.9	98.8
Os	96.4	96.4	96.0	97.0	95.8	96.2	97.1	96.6	98.9	98.1
Ir	99.6	99.6	99.7	99.8	99.3	99.4	99.3	99.3	99.3	99.1
Pt	99.3	99.5	99.8	99.8	99.0	99.1	98.8	99.0	99.0	98.9

Примечания:  $C_{Me}$  – 0.2-2.3 мг/л,  $m_{сор}$  – 0.1 г,  $V_{p-ра}$  – 50 мл.

Таблица 3

Степень извлечения ПМ из хлоридно-сульфатных растворов,  $C_{Cl^-}$  1.0 моль/л

$C_{H_2SO_4}$ , моль/л	0.25		0.5		1.0		2.0		3.0	
Элемент	Температура, °С									
	20	70	20	70	20	70	20	70	20	70
Ru	97.9	98.5	97.8	98.3	98.2	98.5	98.8	99.4	99.3	99.7
Rh	97.7	98.7	97.7	98.6	98.0	98.6	98.4	98.8	98.7	99.0
Pd	99.0	99.0	98.6	98.7	98.4	98.4	98.1	98.1	98.1	98.1
Os	95.1	95.3	93.5	96.2	94.7	95.7	96.9	95.9	98.1	97.3
Ir	99.5	99.6	99.3	99.5	99.2	99.3	99.1	99.0	98.6	98.9
Pt	99.3	99.4	99.1	99.2	98.9	98.9	98.7	98.7	98.7	98.8

Примечания:  $C_{Me}$  – 0.4-4.5 мг/л,  $m_{сор}$  – 0.1 г,  $V_{p-ра}$  – 25 мл.

Сорбционное извлечение комплексов ПМ из хлоридно-нитратных растворов проводили в тех же условиях, что и в эксперименте, описанном выше, варьируя концентрацию азотной кислоты при постоянной концентрации хлорид-иона. Результаты представлены на рис.1-3. Повышение концентрации азотной кислоты до 3 моль/л несколько снижает степень извлечения родия и рутения, при комнатной температуре эта тенденция выражена сильнее.

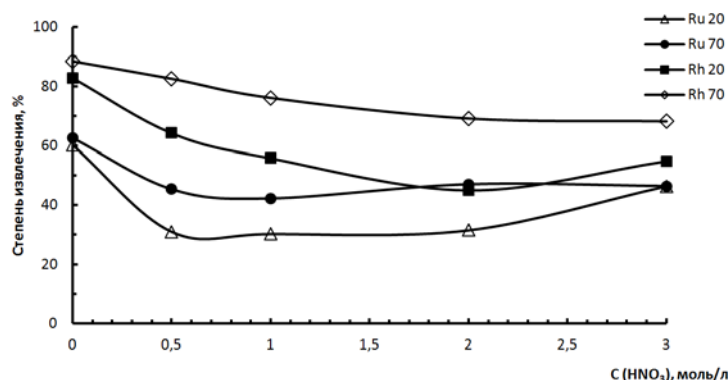


Рис.1. Степень извлечения рутения и родия при температуре 20 и 70 °С:  
 $m_{\text{сорб}} = 0.1$  г,  $V_{\text{р-ра}} = 25$  мл,  $C_{\text{Ru}} = 3.4$  мг/л,  $C_{\text{Rh}} = 3.7$  мг/л,  $C_{\text{Cl}^-} \sim 3$  моль/л,  $t_{\text{конт. фаза}} = 2$  ч

Извлечение платины и палладия резко снижается при повышении концентрации азотной кислоты (рис.2), при комнатной температуре эта тенденция проявляется до концентрации 2 моль/л, в то время как при температуре 70 °С она сохраняется на всем исследованном диапазоне. Такая же ситуация прослеживается при извлечении осмия и иридия.

Из литературных данных известно о существовании нитратных комплексных соединений платиновых металлов с разным соотношением молекул воды и нитрат-иона в зависимости от концентрации последнего в растворе:  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]^-$ - $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NO}_3]$ ,  $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ ,  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{NO}_3]^-$ - $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)_3]$ ,  $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4]$  [2-4]. Сорбционная активность хлоридных и нитратных ионов будет различной, сведений о сорбции смешанных комплексных соединений не найдено.

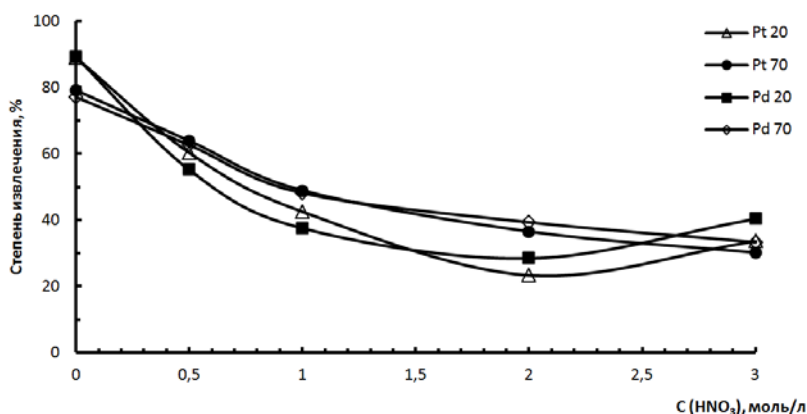


Рис.2. Степень извлечения платины и палладия при температуре 20 и 70 °С:  
 $m_{\text{сорб}} = 0.1$  г,  $V_{\text{р-ра}} = 25$  мл,  $C_{\text{Pt}} = 3.7$  мг/л,  $C_{\text{Pd}} = 4.9$  мг/л,  $C_{\text{Cl}^-} \sim 3$  моль/л,  $t_{\text{конт. фаза}} = 2$  ч

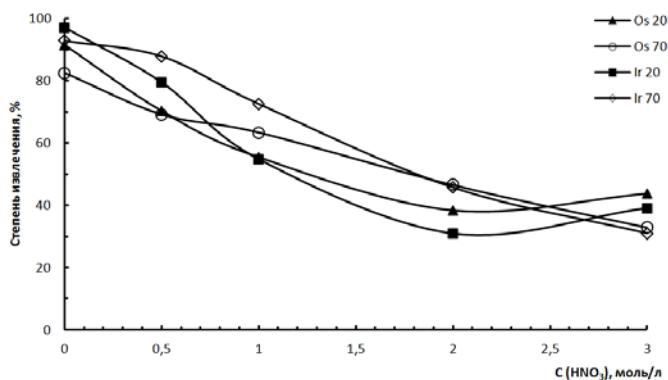


Рис.3. Степень извлечения родия и рутения при температуре 20 и 70 °С:  
 $m_{\text{сорб}} = 0.1$  г,  $V_{\text{р-ра}} = 25$  мл,  $C_{\text{Ir}} = 0.84$  мг/л,  $C_{\text{Os}} = 5.5$  мг/л,  $C_{\text{Cl}^-} \sim 3$  моль/л,  $t_{\text{конт. фаза}} = 2$  ч

Таким образом, проведенные исследования показали, что с повышением концентрации азотной кислоты вплоть до 3 моль/л степень извлечения всех элементов снижается, как при комнатной, так и при повышенной температуре. Но чтобы утверждать, оказывает ли существенное влияние азотная кислота или степень извлечения падает в связи с увеличением концентрации ионов водорода вплоть до 6 моль/л, необходимо изучить состояние ионов в растворе с помощью спектров ПМ. В то же время показано, что извлечение платиновых металлов в присутствии серной кислоты, возможно как при комнатной, так и при повышенной температуре. Значения степени извлечения, превышающие 98 %, получены для всех ПМ.

### Литература

1. Сорбционное извлечение платиновых металлов полиакрилонитрильными волокнами ФИБАН / С. В. Дрогобужская [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. Т. 31, № 5. С. 326-329.
2. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота / С. И. Гинзбург [и др.]. М.: Наука, 1972. 617 с.
3. Печенюк С. И. Сорбционно-гидролитическое осаждение платиновых металлов на поверхности неорганических сорбентов. Л.: Наука, 1991. 244 с.
4. Аналитическая химия металлов платиновой группы / ред. Ю. А. Золотов [и др.]. М., 2003. 592 с.

*А. П. Чернятьева<sup>1</sup>, А. З. Маннасова<sup>1</sup>, С. В. Кривовичев<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет, геологический факультет, Санкт-Петербург*

<sup>2</sup>*Отдел исследований природных и синтетических нано- и микропористых веществ КНЦ РАН, Апатиты*

### КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И СТРУКТУРНАЯ СЛОЖНОСТЬ РЯДА ФОСФАТОВ СО СМЕШАННЫМИ АНИОННЫМИ РАДИКАЛАМИ

Представление о смешанных радикалах как о фрагментах кристаллических структур, сформированных из кристаллохимически различных комплексов, возникло в процессе первых попыток систематизировать структуры силикатов [1-3] и было детально развито в работах московской кристаллохимической школы [4, 5]. В основу классификации смешанных анионных радикалов был положен способ сочленения координационных полиэдров и степень их полимеризации, что оказалось особенно удобным в систематике и несиликатных полимеризованных (конденсированных) радикалов: фосфатов, сульфатов, боратов и др. [5-8]. В зарубежной науке постройки из различных координационных полиэдров получили название гетерополиэдрических структурных единиц, в систематическое исследование которых важный вклад внес проф. Ф. Хоторн и его коллеги (П. Бернс, Дж. Грайс, Р. К. Эби и др.).

Изучение минералов со смешанными анионными радикалами имеет важный фундаментальный аспект выяснения принципов структурной организации вещества в химически сложных природных системах и расширения наших знаний о структурно-химическом разнообразии царства минералов. Кроме того, данные исследования представляют и серьезный практический интерес.

В связи с увеличением требований к экологической безопасности в различных отраслях промышленности мы ищем устойчивые формы иммобилизации опасных отходов в процессе захоронения радионуклидов. Так, изучение минералов и соединений со смешанными анионными радикалами представляет интерес с точки зрения создания матриц для иммобилизации радионуклидов, в частности, радиоактивного цезия. Фосфаты в этом отношении являются одной из наиболее нерастворимых и устойчивых форм.

В связи с этим для расширения представления о фазо- и структурообразовании ряда соединений нами были исследованы минералы и синтетические соединения фосфатов переходных металлов, в структурах которых заряд смешанных анионных радикалов компенсируется вхождением в структуры крупных низкозарядных катионов.

Соединения синтезировались методом кристаллизации при высоких температурах в керамических тиглях. Порошки исходных реактивов (в заданных стехиометрических соотношениях исходных систем  $A_2O - BO - P_2O_5$ , где  $A = K, Na, Rb, Cs$ ;  $B = Cu, Co$ ) прокаливали при температуре 650 °С, а затем медленно в течении суток охлаждали до комнатной температуры. Полученные монокристаллы соединений диортофосфатов со щелочными металлами  $Rb_2Cu(P_2O_7)$  (1),  $NaCsCu(P_2O_7)$  (2),

NaCsCo(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) (3) и Cs<sub>2</sub>Cu(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) (4) изучены методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа и методом инфракрасной спектроскопии. Присутствие в полученных кристаллах Na, K, Rb, Cs, Cu, Co, P и O было подтверждено методом энергодисперсионного спектрального анализа с использованием микронзондового анализатора QUANTA 200 3D (FEI) (РЦ микроскопии и микроанализа СПбГУ). Эксперименты по моделированию процессов минералообразования с последующим изучением образующихся соединений позволяют выявить и проанализировать закономерности природного кристаллогенезиса, а работы по синтезу способствуют поиску новых соединений с интересными свойствами.

Монокристалльное исследование проводилось с помощью дифрактометра STOE IPDS II, оснащенного рентгеночувствительной пластиной с оптической памятью (Image Plate), и Bruker Smart APEX (РЦ РДМИ СПбГУ). Изучение отобранных кристаллов в проходящем свете при двух скрещенных николях, положение которых взаимно перпендикулярно, позволило определить анизотропию и двойникование зерен; для проведения рентгеноструктурного эксперимента были отобраны монокристаллы каждой фазы с учетом погасаний.

Съемки проводились с использованием MoK $\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), шагом сканирования 2° по оси  $\omega$  и с экспозицией 3-5 мин на снимок. Поправка на поглощение вводилась с учетом формы кристалла. Параметры элементарной ячейки и матрицы ориентации уточнялись по всему массиву отражений. Расчеты структур проводились в программном комплексе SHELX-97 [9]. Основные экспериментальные и кристаллографические данные приведены в таблице.

Кристаллографические данные и параметры уточнения структур новых соединений, описанных в работе

Параметр	Rb <sub>2</sub> Cu(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) (1)	NaCsCu(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) (2)	NaCsCo(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) (3)	Cs <sub>2</sub> Cu(P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) (4)
<i>a</i> (Å)	5.1832 (4)	5.1471 (2)	7.4240 (17)	7.460 (6)
<i>b</i> (Å)	10.096 (3)	15.1260 (2)	7.6484 (13)	12.973 (10)
<i>c</i> (Å)	15.146 (2)	9.7170 (1)	12.931 (3)	9.980 (8)
$\beta$ (°)	90	90	90.718 (18)	111.95 (2)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	792.58	756.51	734.2 (3)	895.8 (12)
Пространственная группа	<i>Ptcn</i>	<i>Pmn</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>Cc</i>
Излучение	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$	MoK $\alpha$
Количество отражений	713	1654	1971	3075
Количество нез. отражений	487	1502	1460	2520
<i>Z</i>	2	1	4	4
Размер кристалла (мм)	0.20×0.40×0.15	0.40×0.25×0.10	0.30×0.40×0.25	0.60×0.15×0.10
Область съемки 2 $\Theta_{\max}$ (°)	58.54	58.53	58.38	58.52
<b><i>R</i><sub>1</sub></b>	<b>0.0632</b>	<b>0.0660</b>	<b>0.0393</b>	<b>0.044</b>
<i>wR</i> <sub>2</sub>	0.1492	0.0726	0.0603	0.062
<i>S</i>	1.121	1.098	0.903	1.034

Структурная сложность соединений ряда фосфатов со смешанными анионными радикалами. Сложность атомной структур может быть количественно оценена как количество информации, выраженное в числе бит на элементарную ячейку ( $I_{G,\text{total}}$ ) на основе уравнения [10, 11]

$$I_{G,\text{total}} = -vI_G = -v \sum_{i=1}^k p_i \cdot \log_2 p_i \text{ (бит/яч.)},$$

где  $k$  – число различных кристаллографических орбит в структуре (правильных систем точек),  $I_G$  – количество информации на атом,  $p_i$  – вероятность произвольного обнаружения атома из  $i$ -й кристаллографической орбиты, то есть

$$p_i = m_i/v,$$

где  $m_i$  – кратность кристаллографической орбиты в отношении к приведенной ячейке,  $v$  – число атомов в приведенной ячейке.

Недавно нам удалось показать, что величина  $I_G$  имеет непосредственный физический смысл и представляет собой отрицательный вклад в конфигурационную энтропию кристалла [12], что находится в согласии с общим принципом, говорящим о том, что сложные структуры обладают более низкой энтропией по сравнению с простыми структурами.

Величина параметра  $I_{G,\text{total}}$  для  $\text{Rb}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$  (1),  $\text{NaCsCuP}_2\text{O}_7$  (2),  $\text{NaCsCoP}_2\text{O}_7$  (3) и  $\text{Cs}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$  (4) составляет 156.078, 216.078, 172.078 и 86.039 бит/яч. соответственно, что позволяет идентифицировать эти соединения как структурно сложные (500–1000 бит/яч.). Достаточно высокий уровень сложности кристаллических структур полученных соединений сравним с таковым для других диортофосфатов со стехиометрией  $\text{A}_2\text{BP}_2\text{O}_7$ , где  $\text{A} = \text{K}, \text{Na}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $\text{B} = \text{Cu}, \text{Co}$  [13-26].

Полученные результаты показывают, что кристаллохимическое разнообразие и широкое развитие полиморфизма в безводных фосфатах меди, кобальта и щелочных металлов определяется гибкостью смешанных анионных радикалов и их приспособляемостью к количеству и размеру щелочных катионов, что может представлять определенный интерес с точки зрения разработки новых кристаллических матриц для захоронения радионуклидов.

*Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 14-05-00910, грант 16-35-00182) и внутренним грантом Санкт-Петербургского государственного университета (грант 3.53.1185.2014). Исследования проведены в Ресурсном центре РДМИ и ММ в СПбГУ.*

## Литература

1. Bragg W. L. The Structure of Silicates // Zts. Krist. 1930. Vol. 74. P. 237-305.
2. Micshatschki F. Zur Frage der struktur und konstitution der Feldaspaete // Centralbl. Miner. 1928. A. P. 97-104.
3. Schiebold E. Kristallstruktur der Silikate // Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften. 1932. Bd. 11. P. 353-434.
4. Воронков А. А., Пятенко Ю. А., Пудовкина З. В. Минералогическая кристаллохимия титана. М., 1976. 155 с.
5. Сандомирский П. А., Белов Н. В. Кристаллохимия смешанных анионных радикалов. М., 1984. 205 с.
6. Расцветаева Р. К., Пушаровский Д. Ю., Соловьев М. В. Уточнение кристаллической структуры кавансита // Кристаллография. 1993. 38, № 2, С. 296-299.
7. Якубович О. В., Урусов В. С. Генетическая кристаллохимия фосфатов пегматитов // Вестник МГУ. Сер. 4: Геология. 1996. № 2. С. 28-54.
8. Белоконова Е. Л., Тронева Е. А., Демьянец Л. Н. Кристаллическая структура синтетического флюроморфита  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  // Кристаллография. 1982. 27, № 4. С. 793-794.
9. Sheldrick G. M. A short history of SHELX // Acta Crystallogr. 2008. 64. P. 112-122.
10. Krivovichev S. V. Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world // Miner. Mag. 2013. Vol. 77. P. 275–326.
11. Krivovichev S. V. Which inorganic structures are the most complex? // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. Vol. 53. P. 654-661.
12. Krivovichev S. V. Structural complexity and configurational entropy of crystalline solids // Acta Crystallogr. 2016. (в печати)
13. Effenberger H. The structure of tripotassium dicopper (II) hydrogendipyrophosphate // Acta Crystallogr. C. 1987. 43. P. 1237.
14. Erragh F., Boukhari A., Elouadi B., Holt E. M. Crystal structures of two allotropic forms of  $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$  // J. Crystallographic and Spectroscopic Res. 1991. 21(21). P. 321.
15. Erragh F., Boukhari A., Abraham F., Elouadi B. The crystal structure of  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{Na}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$  // J. Solid State Chem. 1995. 120. P. 23.
16. Spirlet M. R., Rebizant J., Liegeois-Duyckaerts M. Structure of lithium copper pyrophosphate // Acta Crystallogr. C. 1993. 49. P. 209.
17. Etheredge K. M., Hwu S.-J. Synthesis of a new layered sodium copper (II) pyrophosphate,  $\text{Na}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ , via an eutectic halide flux // Inorg. Chem. 1995. 34. P. 1495.
18. ElMaadi A., Boukhari A., Holt E. M. Synthesis and crystal structure of  $\text{K}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$  // J. Alloys Compd. 1995. 223. P. 13.
19. Huang Q., Hwu S.-J. Synthesis and characterization of three new layered phosphates,  $\text{Na}_2\text{MnP}_2\text{O}_7$ ,  $\text{NaCsMnP}_2\text{O}_7$ , and  $\text{NaCsMn}_{0.35}\text{Cu}_{0.65}\text{P}_2\text{O}_7$  // Inorganic Chemistry. 1998. 37. P. 5869-5874.
20. Sanz F., Parada C., Rojo J.M., Ruiz-Valero C., Saez-Puche R. Studies on tetragonal  $\text{Na}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$ , a novel ionic conductor // J. Solid State Chem. 1999. 145. P. 604.
21. Bennazha J., Boukhari A., Holt E. M. Sodium silver tricobalt bis (diphosphate) and sodium silver copper (II) diphosphate // Acta Crystallogr. C. 2002. 58. P. 187.

22. Neutron and X-ray diffraction study of pyrophosphate-based  $\text{Li}_{2-x}\text{MP}_2\text{O}_7$  ( $M = \text{Fe, Co}$ ) for lithium rechargeable battery electrodes / Hyung Sub Kim [et al.] // Chemistry of Materials. 2011. 23. P. 3930.
23. Structure, thermal and magnetic characterization of hydrothermal synthesized  $\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$  crystals / G. S. Gopalakrishna [et al.] // Mater. Res. Bull. 2008. 43. P. 1171.
24. Tsirlin A. A., Janson O., Nath R., Sichelschmidt J., Skourski Yu., Amthauer G., Rosner H. Magnetic model for  $\text{A}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$  ( $A = \text{Na, Li}$ ): One-dimensional versus two-dimensional behavior / S. Lebernegg [et al.] // Phys. Rev. B. 2011. 84. P. 174436.
25. Keates A. C., Wang Q., Weller M. T. Synthesis and structural characterisation of iron (II) and copper (II) diphosphates containing flattened metal oxotetrahedra // J. Solid State Chem. 2014. 210. P. 10.
26. Mannasova A. A., Chernyatieva A. P., Krivovichev S. V.  $\text{Cs}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$ , a novel low-density open-framework structure based upon an augmented diamond net // Z. Kristallogr. 2016. 231. P. 65-70.

**В. А. Юрченко<sup>1</sup>, И. Р. Елизарова<sup>2</sup>, О. В. Рыбалкина<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Апатитский филиал Мурманского государственного технического университета, Апатиты

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

E-mail: elizarir@chemy.kolasc.net.ru

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ЭВДИАЛИТОВОМ КОНЦЕНТРАТЕ И ПРОДУКТАХ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ**

Минеральные ресурсы Кольского региона отличаются содержанием значительной доли РЗЭ, в основном входящих в состав лопарита, эвдиалита и апатита. В современных условиях обострившейся технологической и экономической конкуренции стратегически важным и обуславливающим безопасность страны является совершенствование старых и развитие новых технологий комплексной переработки редкометалльного сырья, где наряду с извлечением основных компонентов (например, Zr, Ti) выделяют и сопутствующие редкоземельные элементы (РЗЭ), что является крайне актуальной задачей комплексного использования минерального сырья. Сопровождение научно-технологических исследований современными методами анализа является неотъемлемым условием развития способов извлечения полезного продукта.

Эвдиалитовый концентрат (ЭК) получают из эвдиалитовых руд Ловозерского месторождения. В Горном институте КНЦ РАН разработаны четыре варианта схемы обогащения эвдиалитовых руд с выделением эвдиалитового концентрата [1]. Его состав варьируется в зависимости от условий прилегания исходной руды к участкам, содержащим лопарит. При создании новых схем кислотной технологии ЭК необходим точный контроль состава концентрата, поступающего из ГИ КНЦ РАН, а на каждом этапе опытных работ – и продуктов его переработки.

Анализ проводили в лаборатории химических и оптических методов анализа ИХТРЭМС КНЦ РАН на приборе Optima 8300 (Perkin Elmer, США) атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП).

Заказчиком анализа (лабораторией химии и технологии редкоземельного сырья ИХТРЭМС КНЦ РАН) в качестве аналитов был определен широкий перечень элементов, в том числе РЗЭ.

Для определения методических аспектов анализа РЗЭ в эвдиалитовом концентрате и его технологических продуктах решали следующие задачи:

- выбор спектральных линий аналитов;
- определение метрологических параметров по результатам анализа ГСО 2462-82 (apatитовый концентрат);
- уточнение концентрации неаттестованных РЗЭ в ГСО 2462-82;
- определение концентрации РЗЭ в образцах эвдиалитового концентрата и продуктах его переработки.

Государственных стандартных образцов эвдиалитового концентрата нет, поэтому установление метрологических параметров анализа проводили с использованием ГСО апатитового концентрата (ГСО 2462-82).



Условия вскрытия образцов:

- навеска 50–100 мг;
- открытое кислотное вскрытие в стеклоуглеродных тиглях в смеси HF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> или с плавлением с метаборатом лития;
- объем пробы, переведенной в раствор, – 50-100 мл.

При проведении анализа была использована деионированная H<sub>2</sub>O, концентрированная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> квалификации «ос. ч.» и перегнанные кислоты из исходных HF, HNO<sub>3</sub> квалификации «ос. ч.», метаборат лития квалификации «ос. ч.». В качестве контрольного опыта и раствора для разбавления применялась 2 %-я HNO<sub>3</sub>.

Условия анализа:

- разбавление пробы, переведенной в раствор 1:5–1:50;
- мощность плазмы – 1300 Вт;
- предварительная промывка системы ввода раствором пробы в течение 60 с, отмывка системы ввода после анализа каждой пробы 2 %-м раствором HNO<sub>3</sub> в течение 40-120 с;
- контроль дрейфа аналитического сигнала и стабильности градуировочной характеристики по результатам анализа растворов градуирования;
- оперативный контроль точности анализа по стандартным растворам состава ионов РЗЭ;
- три параллельных определения из двух навесок при двух различных разбавлениях одним оператором.

Выбор оптических линий для анализа проводили с использованием критериев:

- коэффициент линейной аппроксимации – не менее 0.999;
- возможность эффективной коррекции линий бланка, стандартного раствора и пробы;
- удовлетворительная величина предела обнаружения, повторяемости, воспроизводимости и правильности.

Результаты анализа эвдиалитового концентрата и нерастворимого осадка кислотного выщелачивания ЭК (проба 18-0) и рассчитанные метрологические параметры АЭС-ИСП приведены в таблице.

Результаты анализа эвдиалитового концентрата и осадка выщелачивания ЭК.  
Метрологические параметры определения РЗЭ методом АЭС-ИСП

Элемент	Ce	Eu	Gd	La	Er
λ (Optima 8300, Perkin Elmer), нм	456.236	412.970	342.247	379.478	337.271
Предел обнаружения (определено), мг/л	0.00082	0.00034	0.00088	0.0012	0.000047
Предел обнаружения Perkin Elmer, мг/л	0.0015	0.0002	0.0009	0.0004	0.0005
Предел обнаружения Shimadzu, мг/л при (λ, нм)	0.002 (413.380)	0.00004 (412.970)	0.0003 (342.247)	0.0002 (408.672)	0.0002 (337.271)
Кэфф. лин. аппр. градуир., R	0.9998	0.9998	0.9991	0.9999	0.9998
Проба ЭК (АЭ-ИСП), % мас.	0.478	0.0209	0.0660	0.245	0.0393
Проба ЭК (МС-ИСП), % мас.	0.470	0.0199	0.0679	0.225	0.0385
Проба 18-0 АЭ-ИСП, % мас.	0.182	0.0036	0.0163	0.101	0.0068
Проба 18-0 МС-ИСП, % мас.	0.206	0.0040	0.0160	0.102	0.0078
ГСО 2462-82 АЭ-ИСП, % мас.	0.30	0.0060	0.016	0.20	0.0031
ГСО 2462-82, % мас. (опорное значение)	0.29±0.02	0.0050±0.0010	0.019±0.005	0.21±0.03	0.0026*
Повторяемость, %	99.4	99.2	98.8	99.7	97.7
Воспроизводимость, %	99.2	98.7	98.0	99.5	96.7
Правильность, %	96.6	79.2	84.2	98.9	83.9
Допустимая правильность, % не менее требуемых по [2-4]	85.7	70.0	74.6	80.4	70.0

Элемент	Nd	Sm	Y	Ho	Tm
$\lambda$ (Optima 8300, Perkin Elmer), нм	430.358	388.529	371.029	339.898	346.22
Предел обнаружения (определено), мг/л	0.0013	0.00030	0.000026	0.0040	0.000052
Предел обнаружения Perkin Elmer, мг/л	0.002	0.002	0.0002	0.0004	0.0006
Предел обнаружения Shimadzu, мг/л при ( $\lambda$ , нм)	0.0005 (406.109)	0.0006 (359.260)	0.00003 (371.029)	0.0002 (345.600)	0.0002 (384.802)
Коэфф. лин. аппр. градуир., R	0.9996	0.9998	0.9998	0.9999	0.9999
Проба ЭК (АЭ-ИСП), % мас.	0.195	0.075	0.320	0.0113	0.0060
Проба ЭК (МС-ИСП), % мас.	0.228	0.061	0.330	0.0141	0.0057
Проба 18-0 АЭ-ИСП, % мас.	0.125	0.00189	0.0625	0.0032	0.0013
Проба 18-0 МС-ИСП, % мас.	0.0707	0.00138	0.0605	0.0028	0.0011
ГСО 2462-82 АЭ-ИСП, % мас.	0.10	0.015	0.028	0.0010	0.00023
ГСО 2462-82, % мас. (опорное значение)	0.12±0.01	0.018±0.003	0.032±0.004	0.0012*	0.00026*
Повторяемость, %	99.1	97.70	98.58	98.1	94.13
Воспроизводимость, %	98.3	96.7	97.82	97.3	89.06
Правильность, %	83.3	83.3	89.2	83.3	88.5
Допустимая правильность, % не менее требуемых по [2-4]	81.0	70.0	74.6	70.0	70.0

\* Результаты многократных определений методом МС-ИСП.

Правильность анализа определяли как степень близости результатов измерений к принятому опорному значению, в качестве которого использовали аттестованные значения концентраций аналитов по сертификатам ГСО 2462-82 и результаты многократных определений методом МС-ИСП. Повторяемость (сходимость) оценена как степень близости друг к другу результатов измерений, полученных в течение короткого промежутка времени. Воспроизводимость результатов анализа рассчитана с учетом различного разбавления растворов проб. Для определения метрологических параметров использовали параметр RSD, полученный с помощью программного обеспечения спектрометра Optima.

#### Выводы

Выбраны спектральные линии для определения концентрации РЗЭ методом АЭС-ИСП.

С использованием ГСО 2462-82 для РЗЭ определены метрологические параметры анализа: предел обнаружения, правильность, повторяемость, воспроизводимость.

Показана прецизионность определения содержания РЗЭ двумя независимыми методами: АЭС-ИСП и МС-ИСП.

Определена концентрация РЗЭ в образце эвдиалитового концентрата Ловозерского месторождения, продукте его переработки (осадок после выщелачивания) и в ГСО 2462-82. Для ГСО 2462-82 уточнена концентрация неаттестованных элементов (мас. %): эрбия (0.0026-0.0031), тулия (0.00023-0.00026), гольмия (0.0010-0.0012).

#### Литература

1. Разработка прогрессивной технологии обогащения эвдиалитовых руд / Т. Б. Найфонов [и др.] // Обогащение руд. 1991. № 1. С. 15-17.
2. ОСТ 41-08-212-04 Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результата: реестр НД МПР РФ. Разработано в ФНМЦ «Вимс». 2004. 23 с.
3. ОСТ 41-08-214-04 Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Внутренний лабораторный контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа: реестр НД МПР РФ. Разработано в ФНМЦ «Вимс». 2004. 92 с.
4. ОСТ 41-08-272-04 Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Методы геологического контроля качества аналитических работ: реестр НД МПР РФ. Разработано в ФНМЦ «Вимс». 2004. 43 с.

	Стр.
Введение .....	5
<i>Агеева М. С., Боцман Л. Н., Боцман А. Н., Бондаренко А. И.</i> Эффективность использования отходов промышленности в производстве вяжущих веществ.....	6
<i>Антонов А. А.</i> Процессы, протекающие при синтезе галофосфатов Ca и Sr.....	8
<i>Антонов А. А.</i> Синтез фторфосфата стронция Sr <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> F.....	12
<i>Базарова Е. А., Новиков А. И., Дрогобужская С. В.</i> Исследование влияния параметров лазерного излучения на процесс испарения таблетированного образца бадделеитового концентрата.....	16
<i>Бобрева Л. А.</i> Спектры ИК-поглощения кристаллов LiNbO <sub>3</sub> :Mg в области валентных колебаний водородных связей.....	20
<i>Бондаренко Д. О., Маркова И. Ю., Рыкунов А. М.</i> Аспекты применения алюмосиликатных микросфер в композиционных материалах с учетом их состава.....	23
<i>Боцман Л. Н., Иценко А. В., Боцман А. Н.</i> Модифицированный цементобетон для дорожных покрытий.....	26
<i>Вихарев А. Е., Бритвин С. Н., Кржижановская М. Г.</i> Термическое поведение и фазовые переходы в сложных оксидах типа LiABO <sub>6</sub> (A = Nb, Ta; B = W, Mo).....	31
<i>Ганичева Я. Ю., Яничева Н. Ю., Калашикова Г. О.</i> Перспективные области применения разработанных в КНЦ РАН титаносиликатных материалов.....	34
<i>Гостева А. Н.</i> Термическое разложение двойных комплексных соединений некоторых металлов первого переходного ряда с мочевиной и диаминами.....	35
<i>Долматов В. С.</i> Электрохимические процессы при синтезе карбида тантала, двойных карбидов молибдена с никелем и кобальтом и карбида кремния.....	40
<i>Ефимова К. А., Новожилова А. В., Осауленко Р. Н., Орлов В. М.</i> Рентгенографическое исследование структуры магнетермических нанопорошков тантала и ниобия.....	42
<i>Жаркова В. В., Бобкова Л. А., Ларина Т. В.</i> Влияние структуры карбоксильных катионитов на избирательность сорбции ионов никеля(II).....	46
<i>Иванова Т. К.</i> Выщелачивание компонентов из гранулированного серпентинито-магнезита.....	49
<i>Кайралиева Т. Г., Чернышова О. В., Дробот Д. В.</i> Электрохимический синтез биметаллических алкоксидов.....	52
<i>Калинин Н. А., Стулов Ю. В.</i> Электрохимический синтез силицидов тантала в солевых расплавах.....	53
<i>Киселев Ю. Г., Герасимова Л. Г., Щукина Е. С.</i> Получение диоксида титана непигментных марок из СТА.....	56
<i>Кожухова Н. И., Жерновский И. В., Калашикова В. А.</i> Генетические аспекты эффективного использования отходов металлургической промышленности при производстве строительных материалов нового поколения.....	59
<i>Крыжанов М. В., Орлов В. М.</i> Восстановление оксидных соединений тантала магнием в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.....	62
<i>Лоскутова С. Г., Тареева О. А., Иваненко В. И.</i> Поведение циркония при сорбционном извлечении из технологических растворов.....	66
<i>Мосендз И. А., Кременецкая И. П., Дрогобужская С. В., Алексеева С. А., Веселова Е. Г.</i> Реагенты из отходов добычи флогопита для очистки природно-антропогенных водных источников.....	70
<i>Некипелов Д. А., Сулименко Л. П., Кошкина Л. Б., Мингалева Т. А., Макаров Д. В., Светлов А. В.</i> Молибден в поверхностных водотоках Хибинского массива.....	74
<i>Нелюбова В. В., Рыкунова М. Д., Василенко М. И., Строкова В. В., Калатоzi Э. К.</i> К вопросу разработки строительных композитов с позиции безопасности экосистемы.....	77
<i>Нелюбова В. В., Посохов С. С.</i> Гранулометрия композиционных вяжущих на кремнеземистом сырье различного генезиса.....	80
<i>Нецвет Д. Д., Серенков И. В., Сумин А. В.</i> К вопросу влияния минеральных составляющих на свойства композиционного наноструктурированного вяжущего.....	82

<i>Новиков А. И., Дрогобужская С. В.</i> Анализ германиевых стекол методом масс-спектрометрии с лазерным пробоотбором.....	83
<i>Петрова А. М., Касиков А. Г.</i> Экстракция молибдена из сернокислых растворов синергетическими смесями три-изо-октиламина с октиловым кетоном.....	87
<i>Петрова Д. А.</i> Исследование фоторефрактивных и сегнетоэлектрических свойств монокристаллов ниобата лития разного состава по спектрам комбинационного рассеяния света и параметрам индикатрисы рассеянного излучения.....	91
<i>Подлещук М. П.</i> Исследования по получению композиционных кремнеземсодержащих Zr-Ti-сорбентов на основе минерального сырья Кольского полуострова и изучение их структурно-поверхностных и сорбционных свойств.....	94
<i>Попов А. Л., Нелюбова В. В.</i> Некоторые особенности применения алюмосиликатного сырья как компонента композиционных вяжущих.....	99
<i>Самбуров Г. О., Киселев Ю. Г., Щукина Е. С.</i> Очистка технического углерода от примесей.....	102
<i>Сивальнева М. Н., Строкова В. В., Капуста И. Н.</i> Микроструктурные особенности фибропенобетонных композитов на основе наноструктурированного вяжущего.....	105
<i>Скорикова Н. С., Крупянский Д. С., Фофанов А. Д.</i> Анализ структурных неоднородностей в ксерогелях на основе жидкого стекла.....	108
<i>Слободянюк Д. И., Баюрова Ю. Л.</i> Геохимические барьеры для очистки сточных и природных вод.....	113
<i>Соколов А. Ю., Широкая А. А., Дрогобужская С. В.</i> Изучение влияния серной и азотной кислот на сорбцию платиновых металлов волокном ФИБАН А-5.....	115
<i>Солодкая П. А., Беликов М. Л., Седнева Т. А.</i> Синтез и исследование физико-химических и фотокаталитических свойств диоксида титана легированного кобальтом.....	119
<i>Сорокина Е. П.</i> Переработка отработанных молибденсодержащих катализаторов.....	123
<i>Стадникова К. И., Беликов М. Л., Седнева Т. А.</i> Исследование физико-химических и фотокаталитических свойств диоксида титана, легированного никелем.....	124
<i>Степанова О. Б., Андриенко О. С., Сачков В. И.</i> Влияние плава нитрата кальция на извлечение РЗЭ методом экстракции.....	127
<i>Титов Р. А.</i> Структура и оптические свойства монокристаллов ниобата лития, легированных нефоторефрактивными катионами цинка и бора.....	130
<i>Усольцев А. В.</i> Влияние предварительной механоактивации прекурсора на синтез цирконата лантана.....	134
<i>Черкун Ю. А., Широкая А. А., Дрогобужская С. В.</i> Сорбционное извлечение платиновых металлов из хлоридно-нитратных и хлоридно-сульфатных растворов волокном ФИБАН АК-22	138
<i>Чернятьева А. П., Маннасова А. З., Кривовичев С. В.</i> Кристаллохимическое исследование и структурная сложность ряда фосфатов со смешанными анионными радикалами.....	141
<i>Юрченко В. А., Елизарова И. Р., Рыбалкина О. В.</i> Определение концентрации редкоземельных элементов в эвдиалитовом концентрате и продуктах его переработки атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой.....	144

## CONTENT

	Page
Introduction .....	5
<i>Ageeva M. S., Botsman L. N., Botsman A. N., Bondarenko A. I.</i> Effective utilization of industrial wastes in the production of binders.....	6
<i>Antonov A. A.</i> Processes occurring in the synthesis of Ca and Sr halophosphates .....	8
<i>Antonov A. A.</i> Synthesis of strontium fluorophosphate $\text{Sr}_2\text{PO}_4\text{F}$ .....	12
<i>Bazarova E. A., Novikov A. I., Drogobuzhskaya S. V.</i> Investigation of the influence of laser radiation parameters on the evaporation of a baddeleyite tablet sample .....	16
<i>Bobreva L. A.</i> IR absorption spectra of $\text{LiNbO}_3\text{:Mg}$ crystals in the region of stretching vibrations of hydrogen bonds.....	20
<i>Bondarenko D. O., Markova I. Yu., Rykunov A. M.</i> Aspects of aluminosilicate microspheres application in composite materials with regard to their composition.....	23
<i>Botsman L. N., Ischenko A. V., Botsman A. N.</i> Modified cement concrete for pavements.....	26
<i>Vikharev A. E., Britvin S. N., Krzhizhanovskaya M. G.</i> Thermal behavior and phase transitions in complex oxides such as $\text{LiABO}_6$ (A = Nb, Ta; B = W, Mo).....	31
<i>Ganicheva Ya. Yu., Yanicheva N. Yu., Kalashnikova G. O.</i> Possible uses of titanium silicate materials developed at KSC RAS.....	34
<i>Gosteva A. N.</i> Thermal decomposition of the double complex compounds of some metals of the first transition series with urea and diamines.....	35
<i>Dolmatov V. S.</i> Electrochemical processes in the synthesis of tantalum carbide, double molybdenum carbide with nickel and cobalt and silicon carbide.....	40
<i>Efimova K. A., Novozhilova A. V., Osaulenko R. N., Orlov V. M.</i> An X-ray examination of the structure of magnesiothermic tantalum and niobium nanopowders.....	42
<i>Zharkova V. V., Bobkova L. A., Larina T. V.</i> The effect of carboxylic cationite structure on the selective sorption of nickel (II) ions.....	46
<i>Ivanova T. K.</i> Leaching of components from granulated serpentinite-magnesite.....	49
<i>Kairaliev T. G., Chernyshova O. V., Drobot D. V.</i> Electrochemical synthesis of bimetallic alkoxides.....	52
<i>Kalinin N. A., Stulov Yu. V.</i> Electrochemical synthesis of tantalum silicides in molten salts... ..	53
<i>Kiselev Yu. G., Gerasimova L. G., Schukina E. S.</i> Obtaining of nonpigmentary titanium dioxide brands from STA.....	56
<i>Kozhukhova N. I., Zhernovskii I. V., Kalashnikova V. A.</i> Genetic aspects of metallurgical waste recovery in the production of new-generation building materials.....	59
<i>Kryzhanov M. V., Orlov V. M.</i> Reduction of tantalum oxide compounds with magnesium in a self-propagating high-temperature synthesis mode.....	62
<i>Loskutova S. G., Tareeva O. A., Ivanenko V. I.</i> The behavior of zirconium in sorption extraction from process solutions.....	66
<i>Mosendz I. A., Kremenetskaya I. A., Drogobuzhskaya S. V., Alekseeva S. A., Veselova E. G.</i> Reagents from phlogopite mining waste for cleaning of natural and anthropogenic water .....	70
<i>Nekipelov D. A., Sulimenko L. P., Koshkina L. B., Mingaleva T. A., Makarov D. V., Svetlov A. V.</i> Molybdenum in surface watercourses of the Khibiny massif.....	74
<i>Nelyubova V. V., Rykunova M. D., Vasilenko M. I., Strokova V. V., Kalatozi E. K.</i> More on the development of building composites with regard to safety of ecosystems.....	77
<i>Nelyubova V. V., Posokhov S. S.</i> Granulometry of the composite binding agents on siliceous raw materials of different genesis.....	80
<i>Netsvet D. D., Serenkov I. V., Sumin A. V.</i> More on the influence of mineral components on the properties of composite nanostructured binders.....	82
<i>Novikov A. I., Drogobuzhskaya S. V.</i> Analysis of the germanium glass by mass spectrometry with laser sampling.....	83
<i>Petrova A. M., Kasikov A. G.</i> Extraction of molybdenum from sulfuric acid solutions by synergistic mixtures of three-iso-octylamine with octyl ketone.....	87
<i>Petrova D. A.</i> Research of photorefractive and ferroelectric properties of lithium niobate single crystals of different composition using the Raman spectra and parameters of the scattered radiation indicatrix.....	91

<i>Podleschuk M. P.</i> Studies for obtaining of composite silica-Zr-Ti sorbents based on mineral raw materials of the Kola Peninsula and examination of their structural-surface and sorption properties.....	94
<i>Popov A. L., Nelyubova V. V.</i> Some features of the application of an aluminosilicate raw material as a component of composite binders.....	99
<i>Samburov G. O., Kiselev Yu. G., Schukina E. S.</i> Purification of technical carbon from impurities.....	102
<i>Sivalneva M. N., Strokova V. V., Kapustina I. N.</i> The microstructural features of fiber foam concrete composites based on a nanostructured binder.....	105
<i>Skorikova N. S., Krupyanskii D. S., Fofanov A. D.</i> Analysis of structural inhomogeneities in xerogels based on liquid glass.....	108
<i>Slobodyanyuk D. I., Bayurova Yu. L.</i> Geochemical barriers for purification of waste and natural waters.....	113
<i>Sokolov A. Yu., Shirokaya A. A., Drogobuzhskaya S. V.</i> Study of the effect of sulphuric and nitric acids on the sorption of platinum metals by FIBAN A-5 fiber.....	115
<i>Solodkaya P. A., Belikov M. L., Sedneva T. A.</i> Synthesis and study of physical-chemical and photocatalytic properties of titanium dioxide doped with cobalt.....	119
<i>Sorokina E.P.</i> Recycling of spent molybdenum catalysts.....	123
<i>Stadnikova K.I., Belikov M.L., Sedneva T.A.</i> A study of physical-chemical and photocatalytic properties of titanium dioxide doped with nickel.....	124
<i>Stepanova O. B., Andrienko O. S., Sachkov V. I.</i> The effect of calcium nitrate melt on the REE recovery using the solvent extraction method.....	127
<i>Titov R. A.</i> The structure and optical properties of lithium niobate single crystals doped with non-photorefractive cations of zinc and boron.....	130
<i>Usoltsev A. V.</i> The effect of preliminary mechanical activation of the precursor on the synthesis of lanthanum zirconate.....	134
<i>Cherkun Yu. A., Shirokaya A. A., Drogobuzhskaya S. V.</i> Sorption extraction of platinum metals from chloride-nitrate and chloride-sulfate solutions by FIBAN AK-22 fiber.....	138
<i>Chernyateva A. P., Mannasova A. Z., Krivovichev S. V.</i> Crystal-chemical investigation and structural complexity of a number of phosphates with mixed anion radicals.....	141
<i>Yurchenko V. A., Elizarova I. R., Rybalkina O. V.</i> Determining the concentration of rare earth elements in eudialite concentrate and products of its processing by the atomic emission method with inductively coupled plasma.....	144



Научное издание

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

Материалы X Межрегиональной научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов вузов, Апатиты, 20–22 апреля 2016 г.

Редактор С.А. Шарам

Технический редактор В.Ю. Жиганов

Подписано к печати 07.06.2016

Формат бумаги 60x84 1/8.

Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Times/Cyrillic

Усл. печ. л. 17,55. Заказ № 17. Тираж 300 экз.

---

*Российская Академия Наук*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Кольский научный центр Российской академии наук  
184209, Апатиты, Мурманская область, ул. Ферсмана, 14