

ISSN 2949-1215



Российская Академия Наук

ТРУДЫ

Кольского научного центра РАН

1/2023(14)

СЕРИЯ: ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

0+

Российская Академия Наук

ТРУДЫ

1/2023(14)

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

Кольского научного центра. Серия: Технические науки

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

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

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

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

Ответственные редакторы номера:
чл.-корр. РАН, д. т. н. А.И. Николаев,
д. х. н. С.А. Кузнецов

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

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

Научное издание

Технический редактор В.Ю. Жиганов
Редактор Е.Н. Еремеева
Подписано к печати 25.03.2023.
Дата выхода в свет 29.03.2023.
Формат бумаги 60×84 1/8.
Усл. печ. л. 29. Заказ № 10. Тираж 500 экз.
Свободная цена.

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

СОДЕРЖАНИЕ

Николаев А. И.	Химические технологии переработки сырья Кольского полуострова с участием Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук.....	9
Тананаев И. Г., Кривовичев С. В., Мудрук С. В., Дуб А. В., Вернигора А. С.	Литий — новый полюс притяжения к Кольскому региону.....	15
Кручинина И. Ю.	Основные направления исследований в области современного материаловедения в Институте химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук.....	19
Иванов В. К.	Нанокристаллический диоксид церия как основа для создания функциональных материалов биомедицинского назначения.....	23
Столярова В. Л., Ворожцов В. А., Соколова Т. В.	Высокотемпературные термодинамические свойства керамики на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов.....	27
Вошкин А. А., Заходяева Ю. А., Зиновьева И. В., Кожевникова А. В., Милевский Н. А., Токарь Е. С.	Экстракционные технологии рециклинга отработанных источников тока.....	36
Лебедев М. П., Старцев О. В.	Изменение прочности армированных пластиков при длительной эксплуатации в открытых климатических условиях.....	40
Еганян Д. Р., Кумкумаджян Е. В., Галоян К. К., Гаспарян Л. А., Манукян Г. Г., Князян Н. Б.	Исследование процесса фазового разделения и разработка прозрачных ситаллов на основе фторсодержащих бороалюмосиликатных систем.....	46
Заморянская М. В., Орехова К. Н., Гусев Г. А., Маслобоева С. М., Шакирова А. А., Дементьева Е. В., Бураков Б. Е.	Керамические радиационно стойкие сцинтилляторы для регистрации высокоэнергетического излучения.....	52
Касиков А. Г., Дьякова Л. В., Соколов А. Ю., Арешина Н. С.	Получение солей цветных металлов и железа из продуктов и отходов медно-никелевого производства.....	57
Нечаев А. В., Поляков Е. Г.	Потенциал и реалии редкоземельного сырья Кольского полуострова	64
Палатников М. Н., Сидоров Н. В., Сандлер В. А., Макарова О. В., Теплякова Н. А., Бирюкова И. В., Маслобоева С. М., Кадетова А. В.	Исследование свойств монокристаллов ниобата лития одинарного и двойного легирования — функциональных материалов оптоэлектроники.....	69
Голубева О. Ю., Аликина Ю. А., Бразовская Е. Ю.	Наноархитектоника слоистых алюмосиликатов как основа создания новых функциональных материалов для решения актуальных задач медицины и экологии.....	74
Андреев А. С., Аксенчик К. В.	Постановка задачи и построение формализованной энергетически автономной технологической системы на примере сернокислотного производства.....	81

Артеменков А. Г., Герасимова Л. Г., Бычяня Ю. Г., Кузнецова Е. В.	Кислотное разложение перовскита в реакторе с погружными электродами.....	85
Генкин М. В., Евтушенко А. В., Спиридонов В. С., Сафиулина А. М.	Экстракционное извлечение редкоземельных металлов из растворов вскрытия фосфогипса.....	88
Герасимова Л. Г., Шукина Е. С., Николаев А. И.	Титансодержащие функциональные материалы из природного сырья и техногенных отходов.....	92
Дятлова Е. М., Пантелеенко Ф. И., Попов Р. Ю., Самсонова А. С.	Получение термостойкой керамики на основе различных природных и синтетических материалов.....	96
Егорова А. В., Белова К. Г., Бедарькова А. О., Анимица И. Е., Тарасова Н. А.	Особенности протонного транспорта в допированных перовскитах $BaLa_{0.9}M_{0.1}InO_4$ ($M = Nd, Gd, Pr$) и $BaLaIn_{0.9}M_{0.1}O_4$ ($M = Sc, Y$) на основе индата бария-лантана.....	105
Жуков С. В., Нечаев А. В., Чемеков А. М., Шестаков С. В.	Сернокислотная технология переработки серпентинитов с получением семиводного сульфата магния.....	110
Карунова Е. В., Викулов В. Л., Калько О. А., Сорокина И. В.	Использование в угольной шихте мелкодисперсной коксовой добавки для получения качественного кокса.....	116
Королева Е. О., Бояринцева Е. В., Степанов С. И.	Получение концентрата иттрия из коллективного концентрата редкоземельных элементов в карбонатных средах.....	122
Коршунов А. Д., Салтыкова С. Н., Дмитриев И. М.	Оценка возможности использования углезольных остатков горючих сланцев в качестве сорбента.....	127
Леоненко Н. А.	Структурные изменения железистых кварцитов под действием лазерного излучения.....	132
Локшин Э. П., Тареева О. А.	Новый гидрометаллургический метод разложения титаномагнетитовых концентратов.....	138
Локшин Э. П., Тареева О. А., Дрогобужская С. В.	О переработке ловозерского эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии.....	144
Майоров Д. В., Копкова Е. К.	Влияния замещения Mg на Zn в структуре слоистых двойных гидроксидов алюминия на их физико-химические свойства.....	150
Майоров Д. В., Морозков А. В.	Исследование кинетики сернокислотного разложения нефелина.....	157
Медянкина И. С., Пасечник Л. А.	Фтороаммонийная переработка техногенного сырья с получением функциональных материалов.....	163
Меньшиков В. В., Матясова В. Е., Солнцева Е. Б.	Химическое обогащение некондиционных бериллиевых концентратов.....	168
Миндубаев А. З., Бабынин Э. В., Минзанова С. Т., Миронова Л. Г., Бадеева Е. К.	Биодеградация промышленных поллютантов при помощи штаммов <i>Aspergillus niger</i>	171
Мудрук Н. В., Зиновьева И. В., Лодыгина П. А., Заходяева Ю. А., Вошкин А. А., Николаев А. И., Дрогобужская С. В.	Изучение экстракции титана и ниобия из сернокислых растворов с использованием бинарных экстрагентов.....	180

Наумов Д. В., Курков А. В., Ануфриева С. И., Чепрасов И. В., Ворогушин Н. Т.	Оценка комплекса физических методов обогащения бедных отвалов переработки сподуменсодержащих руд.....	188
Нечипуренко С. В., Ефремов С. А., Токмурзин Д. Ж., Кайайдарова А. К.	Получение гранулированного активированного угля из коксовой мелочи Шубаркольского угольного месторождения.....	192
Орлов А. П., Щавелев В. Б., Мигаенко Е. С., Смирнов А. В., Нечаев А. В.	Концентрирование фтористоводородной кислоты при переработке колумбитового и лопаритового концентратов.....	197
Пермякова Н. А., Лихникевич Е. Г.	Технологическая оценка перспектив переработки кор выветривания карбонатитов с получением товарных соединений ниобия.....	202
Поветкин К. А., Новиков М. Л., Смирнов А. В., Нечаев А. В.	Опытно-промышленные испытания экстракционной технологии получения оксида тантала из танталсодержащих остатков.....	207
Сибилев А. С., Зайцева Т. Н., Карманников В. П., Рябухин Е. А.	Экстракционное извлечение рутения из растворов аффинажного производства с использованием трибутилфосфата.....	213
Смирнов А. А., Голикова А. Д., Тойка М. А.	Эффективность разделения смесей спирт – сложный эфир с помощью глубоких эвтектических растворителей на основе хлорида холина.....	218
Смирнов А. В., Жуков С. В., Орлов А. П., Нечаев А. В.	Особенности экстракционной сернокислотно-фторидной технологии переработки ниобий- и танталсодержащего сырья.....	223
Соколов А. Ю., Щелокова Е. А., Воронцов К. А., Касиков А. Г.	Комплексная переработка отработанного медного электролита...	229
Сычева Г. А., Колобов А. Ю.	Особенности кристаллизации кристобалита в кварцевом стекле, полученном на плазмотронах открытого акционерного общества «Динур» из кварцевого песка Раменского месторождения.....	234
Тюлюбаев З. М., Лексин А. М., Леонова Л. А.	Метод наночистоты в технологии переработки десорбата урана.....	240
Фуреев И. Л., Нерадовский Ю. Н.	Выбор рациональной технологии переработки руды Колмозерского месторождения на основе изучения химического и минерального составов рудоразборной пробы.....	245

1/2023(14)

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

Russian Academy of Sciences
TRANSACTIONS

Kola Science Centre. Series: Engineering Sciences

Editor-in-Chief
S.V. Krivovichev, Academician of RAS,
Dr. Sc. (Geology & Mineralogy)

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

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

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

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

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

Scientific publication

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

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

Executive Editors:
A. I. Nikolaev, Cor. Member of RAS, Dr. Sc. (Engineering),
S.A. Kuznetsov, Dr. Sc. (Chemistry)

CONTENTS

Nikolaev A. I.	Chemical technologies of processing raw materials of the Kola Peninsula featuring I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements And Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences.....	9
Tananaev I. G., Krivovichev S. V., Mudruk S. V., Dub A. V., Vernigora A. S.	Lithium is a new pole of attraction to the Kola region.....	15
Kruchinina I. Yu.	The main directions of research in the field of modern materials science at the ISC RAS.....	19
Ivanov V. K.	Nanocrystalline ceria-based functional biomedical materials.....	23
Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Sokolova T. V.	High temperature thermodynamic properties of ceramics based on hafnium and rare earth oxides.....	27
Voshkin A. A., Zakhodyaeva Yu. A., Zinov'eva I. V., Kozhevnikova A. V., Milevskii N. A., Tokar E. S.	Extraction technologies for the recycling of spent power sources.....	36
Lebedev M. P., Startsev O. V.	Changes in the strength of reinforced plastics for long-term operation in open climatic conditions.....	40
Yeganyan Ju. R., Kumkumajyan Ye. V., Galoyan K. K., Gasparyan L. A., Manukyan G. G., Knyazyan N. B.	Study of the phase separation process and development of transparent glass-ceramics based on fluorine-containing boron-aluminosilicate systems.....	46
Zamoryanskaya M. V., Orekhova K. N., Gusev G. A., Masloboeva S. M., Shakirova A. A., Dementieva E. V., Burakov B. E.	Ceramic radiation-resistant scintillators for high-energy radiation detection.....	52
Kasikov A. G., Dyakova L. V., Sokolov A. Y., Areshina N. S.	Obtaining of non-ferrous metals and iron salts from products and waste of copper-nickel production.....	57
Nechaev A. V., Polyakov E. G.	Potential and reality of REE of Kola Peninsula.....	64
Palatnikov M. N., Sidorov N. V., Sandler V. A., Makarova O. V., Teplyakova N. A., Biryukova I. V., Masloboeva S. M., Kadetova A. V.	Investigation of the properties of single and double doped lithium niobate single crystals — functional materials of optoelectronics.....	69
Golubeva O. Yu., Alikina Yu. A., Brazovskaya E. Yu.	Nanoarchitectonics of layered aluminosilicates as a basis for creating new functional materials for solving topical problems of medicine and environment.....	74
Andreev A. S., Aksenchik K. V.	Problem statement and construction of a formalized energetically autonomous technological system on the example of sulfuric acid production.....	81
Artemenkov A. G., Gerasimova L. G., Bychenya Yu. G., Kuznetsova E. V.	Acid decomposition of perovskite in a reactor with submersible electrodes.....	85
Genkin M. V., Evtushenko A. V., Spiridonov V. S., Safulina A. M.	Extraction recovery of rare earth metals from phosphogypsum leaching solutions.....	88

Gerasimova L. G., Shchukina E. S., Nikolaev A. I.	Titanium-containing functional materials from natural raw materials and technogenic waste.....	92
Dyatlova E. M., Panteleenko F. I., Popov R. Yu.	Obtaining heat-resistant ceramics based on various natural and synthetic materials.....	96
Egorova A. V., Belova K. G., Bedarkova A. O., Animitsa I. E., Tarasova N. A.	Features of proton transport in BaLa _{0.9} M _{0.1} InO ₄ (M = Nd, Gd, Pr) and BaLaIn _{0.9} M _{0.1} O ₄ (M = Sc, Y) doped perovskites based on barium lanthanum indate.....	105
Zhukov S. V., Nechaev A. V., Chemekov A. M., Shestakov S. V.	Sulfuric acid technology for processing serpentinites with obtaining magnesium sulphate septahydrate.....	110
Karunova E. V., Vikulov V. L., Kalko O. A., Sorokina I. V.	Use of a fine coke additive in coal charge to obtain quality coke.....	116
Koroleva E. O., Boyarintseva E. V., Stepanov S. I.	Production of yttrium concentrate from collective REE concentrate in carbonate medium.....	122
Korshunov A. D., Saltykova S. N., Dmitriev I. M.	Evaluation of the possibility of use of coal-ash residues of oil shales as a sorbent.....	127
Leonenko N. A.	The changes of structure in ferruginous quartzites under the impact of laser radiation.....	132
Lokshin E. P., Tareeva O. A.	New hydrometallurgical method of decomposition of titanomagnetite concentrates.....	138
Lokshin E. P., Tareeva O. A., Drogobuzhskaya S. V.	On the processing of Lovozero eudialyte concentrate by sorption conversion.....	144
Mayorov D. V., Kopkova E. K.	Effects of Mg-Zn substitution in the structure of layered double aluminum hydroxides on their physicochemical properties.....	150
Mayorov D. V., Morozkov A. V.	Investigation of the kinetics of sulfuric acid decomposition of nepheline....	157
Medyankina I. S., Pasechnik L. A.	Fluoroammonium processing of technogenic waste with obtaining functional materials.....	163
Menshikov V. V., Matyasova V. E., Solntseva E. V.	Chemical enrichment of substandard beryllium concentrates.....	168
Mindubaev A. Z., Minzanova S. T., Babynin E. V., Mironova L. G., Badeeva E. K.	The industrial pollutants biodegradation of using <i>aspergillus niger</i> strains.....	171
Mudruk N. V., Zinov'eva I. V., Lodygina P. A., Zakhodyaeva Yu. A., Voshkin A. A., Nikolaev A. I., Drogobuzhskaya S. V.	A study on solvent extraction of titanium and niobium using binary extractants.....	180
Naumov D. V., Kurkov A. V., Anufrieva S. I., Cheprasov I. V., Vorogushin N. T.	Assessment of physical methods of enrichment of poor spodumene-containing ore tailings.....	188
Nechipurenko S. V., Efremov S. A., Tokmurzin D. Zh., Kaiaidarova A. K.	Production of granulated activated carbon from coke batt of the Shubarkol coal deposit.....	192

Orlov A. P., Shchavelev V. B., Migaenko E. S., Smirnov A. V., Nechaev A. V.	Concentration of hydrofluoric acid during processing columbite and loparite concentrates.....	197
Permyakova N. A., Likhnikovich E. G.	Technological assessment of prospects for processing of carbonatite weathering core to produce commercial niobium compounds.....	202
Povetkin K. A., Novikov M. L., Smirnov A. V., Nechaev A. V.	Pilot and industrial testing of the extraction technology for obtaining tantalum oxide from tantalum-containing residues.....	207
Sibilev A. S., Zaitseva T. N., Karmannikov V. P., Ryabukhin E. A.	Extraction of ruthenium from solutions of refining production using tributyl phosphate.....	213
Smirnov A. A., Golikova A. D., Toikka M. A.	Efficiency of separation of alcohol — ester mixtures by deep eutectic solvents based on choline chloride.....	218
Smirnov A. V., Zhukov S. V., Orlov A. P., Nechaev A. V.	Features of the extraction sulfuric acid-fluoride technology for processing niobium- and tantalum-containing raw materials.....	223
Sokolov A. Yu., Shchelokova E. A., Vorontsov K. A., Kasikov A. G.	Complex recycling of spent copper electrolyte.....	229
Sycheva G. A., Kolobov A. Yu.	Features of crystallization of cristobalit in quartz glass obtained on plasmotrons of JSC “DINUR” from quartz sand of the Ramenskoye deposit.....	234
Tyulyubaev Z. M., Leksin A. M., Leonova L. A.	Nanofiltration method in the technology of uranium desorbate processing.....	240
Fureev I. L., Neradovsky Yu. N.	Choice of a rational technology for processing ore of the Kolmozerskoye deposit on the basis of studying the chemical and mineral composition of the ore sample.....	245

Научная статья
УДК 546.28:621:82:88
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.001

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ СЫРЬЯ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА С УЧАСТИЕМ ИНСТИТУТА ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМЕНИ И. В. ТАНАНАЕВА КОЛЬСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Анатолий Иванович Николаев

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия, a.nikolaev@ksc.ru, <http://orcid.org/000-0002-9457-7761>

Аннотация

Открытие крупных месторождений минерального сырья на Кольском полуострове стало предпосылкой для разработки химических технологий и их научного обоснования. Особенностью многих видов сырья является сложный состав. Рассмотрены технологии, разработанные в Кольском научном центре РАН, до и после создания в нем Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья (ИХТРЭМС). Переработка добываемого и подготовленного к добыче сырья региона позволит в значительной степени обеспечить потребности отечественной промышленности в высокотехнологичных материалах.

Ключевые слова:

комплексное минеральное сырье, химические технологии, материалы, экология, химико-технологический кластер, устойчивое развитие региона

Благодарности:

государственное задание по теме научно-исследовательской работы № FMEZ-2022-0015.

Для цитирования:

Николаев А. И. Химические технологии переработки сырья Кольского полуострова с участием Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 9–14. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.001

Original article

CHEMICAL TECHNOLOGIES OF PROCESSING RAW MATERIALS OF THE KOLA PENINSULA FEATURING I. V. TANANAEV INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF RARE ELEMENTS AND MINERAL RAW MATERIALS OF THE KOLA SCIENCE CENTRE OF THE RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES

Anatoliy I. Nikolaev

I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia, a.nikolaev@ksc.ru, <http://orcid.org/000-0002-9457-7761>

Abstract

The discovery of large deposits of mineral raw materials on the Kola Peninsula has become a prerequisite for development of chemical technologies and their scientific justification. Complex composition is known to be a feature of local raw materials. The technologies developed at the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences before and after the establishment of the Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials have been considered. The processing of the raw materials extracted and available to extraction will provide the domestic industry needs in high-tech materials.

Keywords:

complex mineral raw materials, chemical technologies, materials, ecology, chemical-technological cluster, sustainable development of the region

Acknowledgments:

state task on the topic of research No FMEZ-2022-0015.

For citation:

Nikolaev A. I. Chemical technologies of processing raw materials of the Kola peninsula featuring ICT KSC RAS // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 9–14. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.001

Введение

До образования Советского Союза химической промышленности как таковой на Кольском полуострове не было. Собственно, и изучение минеральных ресурсов находилось на начальной стадии. Положение кардинально изменилось после первой геологической экспедиции академика А. Е. Ферсмана в 1920 г. Именно тогда началось планомерное изучение выявленных рудопроявлений, первыми из которых стали гигантские по запасам апатит-нефелиновые руды хибинских месторождений. Геологические работы всегда сопровождаются проведением химических исследований состава руд входящих в них породообразующих минералов и, естественно, определением возможности практического использования нового сырья для производства химической продукции [1]. Принято считать, что основы исследований по технологии кольского минерального сырья были заложены в 1930 г. в созданной А. Е. Ферсманом Хибинской горной лаборатории, названной «Тиетта». Её роль определялась как изучение природных ресурсов края, их освоение и обеспечение научного сопровождения новых производств [2].

Химические технологии до организации ИХТРЭМС

Необходимость химических исследований наряду с геологическими и горными очевидна. Для примера можно сказать, что это сегодня апатитовый концентрат считается сырьем № 1 для фосфатной промышленности, а сто лет назад были большие сомнения в возможности его использования вместо фосфоритовых руд, и первая проверка технологии апатитового концентрата на заводах в Германии подтвердила сомнения немецких химиков. Но испытания отечественных технологов хибинского апатита в Дзержинске были положительными. Уже в 1932 г. на заседании Госсовета страны А. Е. Ферсман докладывал планы по реализации к концу второй пятилетки (1934–1937 гг.) разработанного с участием сотрудников «Тиетты» проекта северного горно-химического треста «Апатит». Сырьем служили комплексные руды месторождений Хибин и Мончетундры.

В проекте должны были впервые на практике воплотиться принципы ноосферной теории, разработанной учителем А. Е. Ферсмана, русским и советским ученым-академиком В. И. Вернадским. Проект предусматривал полное использование добываемого сырья и получение широкой номенклатуры продуктов от миллиона до тысяч тонн в год [2]. Основные продукты приведены в таблице. Проект не удалось реализовать в полной мере из-за сложностей, которые не связаны с самой технологией. Переход к экстенсивной переработке сырья создал экологические проблемы, которые и сегодня напоминают о необходимости соблюдения экологического императива, сочетающегося с ноосферным учением. Экологический императив предусматривает совокупность запретов, соблюдение непрременных ограничений потребления и использования природных ресурсов. В противном случае происходит ухудшение благоприятных для жизни людей условий окружающей среды и возможно разрушение экологического равновесия с угрозой существования человечества [3–6].

Основная продукция северного горно-химического треста «Апатит» (тыс. т/год)

Продукт	Количество	Продукт	Количество
Апатитовый концентрат	2000	Cu-Ni фанштейн	
Нефелиновый концентрат	600	Серная кислота	30
Пирротиновый концентрат	200	Концентрат редких металлов	
Сфеновый концентрат	72	Натрия сульфит	18
Двойной суперфосфат	400	Калия сульфит	8
Термофосфат	158	Сиштоф для силикагеля	
Фосфорнокислые соли	5	Цемент	300
Глинозем		Жидкое стекло	

Научные основы практического использования сырья Кольского полуострова начали зарождаться до организации ИХТРЭМС [2, 7–9]. Движущей силой этого процесса стали громадные запасы полезных ископаемых, выявленные в этом арктическом регионе, наличие необходимой инфраструктуры и приемлемые климатические условия.

Применительно к некоторым месторождениям Мурманской области справедливы определения «уникальные» и/или «крупнейшие в мире или в Европе» [8, 10]. Например, хибинские месторождения апатит-нефелиновых руд; Ловозерское месторождение лопаритовых руд одно из крупнейших в мире, руды которого являются основным добываемым и перерабатываемым сырьем нашей страны для получения редкоземельных металлов (РЗ М), Nb, Ta, Ti; крупное Африкандское месторождение перовскитовых руд, находящееся в стадии освоения, — Ti, РЗМ, Nb, Ta). В последнее время возрождается значительный интерес к кольским месторождениям литиевых руд, в частности к Колмозерскому, крупнейшему в России. Запасы руд цветных металлов в регионе обеспечивают стабильную работу предприятиям Кольской горно-металлургической компании и, естественно, потребности страны в такой продукции.

По плотности месторождений и крупных проявлений дефицитного минерального сырья, достаточных для организации промышленных предприятий, Кольский полуостров превосходит другие регионы страны. Занимая около 1 % территория России, Мурманская область владеет примерно половиной запасов России по редкоземельным металлам, несколькими десятками процентов запасов титана, ниобия, тантала, циркония, гафния, лития, цветных и благородных металлов. Все эти редкие металлы составляют основу стратегических и конструкционных материалов, определяющих обороноспособность страны, а также состояние и уровень развития промышленности [5].

С расширением круга задач и развития потенциала Хибинской горной станции Академии наук СССР изменялись не только ее названия: 1934 г. — Кольская база АН СССР; 1949 г. — Кольский филиал АН СССР; 1988 г. — Кольский научный центр АН СССР; 1992 г. — Кольский научный центр РАН; 2017 г. — Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр РАН» (ФИЦ КНЦ РАН), но и структура: произошли большие изменения, связанные с преобразованием отдельных тематических групп в полноценные институты. В числе первых был образован Геологический институт (1951 г.), следующим был утвержден ИХТРЭМС (1957 г.). Его организация стала закономерным шагом развития технологий минерального сырья Кольского полуострова и их научным обоснованием, а также стимулом для развития редкометалльной промышленности в стране, поскольку ИХТРЭМС — единственный институт Российской академии наук, в котором редкометалльная тематика является основной.

ИХТРЭМС и химические технологии

Безусловно, как уже было сказано выше, часть технологических разработок начинали выполнять до образования ИХТРЭМС, но потом эти работы (и их авторы) перешли в ИХТРЭМС, где и были продолжены. Особенностью большей части кольского сырья является сложный состав руд и выделяемых из них концентратов, которые относятся к нетрадиционным видам сырья, требующим разработки нестандартных технологий, отвечающих условиям экономической эффективности, экологической безопасности и социальной значимости для региона. Нетрадиционными сырьевыми источниками считаются, например, лопарит, перовскит, эвдиалит, сфен, титаномагнетит и многие другие минералы, широко распространенные в кольском сырье. Вариантов технологических схем предложено очень много. Разработан пакет технологических схем, позволяющий выбирать оптимальный вариант исходя из состава сырья, требований к конечной продукции [11]. Новизна и оригинальность технических решений подтверждается сотнями авторских свидетельств на изобретения и патентов, заявителем которых является ИХТРЭМС.

Доклад не позволяет рассказать о всех успехах, достигнутых институтом в области химических технологий. Поэтому ограничимся ссылками на наиболее показательные примеры. Первая крупная технология ИХТРЭМС была внедрена в 1969 г. в Эстонии на заводе по переработке лопаритового концентрата «Силмет». Производительность была доведена до 15 тыс. т/год по концентрату и проработаны проекты на 24 и 32 тыс. т/год (для сравнения: АО «Соликамский магниевый завод» перерабатывает 10 тыс. т лопарита). Завод в Эстонии обеспечивал заметную часть потребности СССР в танталовой, ниобиевой и редкоземельной продукции, а сульфатные соли титана использовались на всех кожевенных заводах СССР в качестве экологически безопасного дубителя кож, что снизило потребление высокотоксичного хромового дубителя.

В 1990-е гг. в Апатитах был построен крупнейший в Северной Европе завод материалов для электронной промышленности — ЗАО «Северные кристаллы», который должен был обеспечить

потребности СССР, но после разрушения Советского Союза новые потребности в этой продукции привели к банкротству завода. В промышленном масштабе на Ковдорском ГОКе реализована технология ИХТРЭМС по химической очистке некондиционного бадделеитового концентрата, что увеличило выпуск товарного продукта на 50 %.

Институтом разработаны и реализованы на Ловозерском ГОКе в опытно-промышленном масштабе технологии высокочистых щелочных металлов (Na, K, Rb, Cs) и их соединений. На опытно-промышленных установках АО «Апатит» отработаны технологии переработки сфенового концентрата с получением пигментов, дубителей, сорбентов и других продуктов, а также технологии химической очистки минеральных концентратов для их использования в сварочных электродах [12]. До стадии промышленного внедрения были доведены технологии нефелинового концентрата для производства и применения на АО «Апатит» коагулянтов и флокулянтов, а также взрывчатых веществ, которые использовались на ряде горных предприятий Мурманской области и Республики Карелия [8, 10]. Внедрена технология силикатного кирпича из отходов Оленегорского железорудного комбината, шлаковаты, сорбентов и бетонов из шлаков комбината «Североникель» [13]. На основе кольского минерального сырья были разработаны новые низкотемпературные стеклокерамические связки для производства абразивных инструментов. На Африкандском месторождении перовскит-титаномагнетитовых руд ведутся активные работы по добыче, обогащению и переработке перовскитового концентрата. Основным разработчиком химической технологии перовскита является ИХТРЭМС.

Институт внес заметный вклад в разработку технологии извлечения редкоземельных элементов из продуктов переработки апатитового концентрата [14]. Есть подобные разработки и у наших коллег, но на данный момент дальше уровня опытно-промышленных испытаний технологии не продвинулись.

Таким образом, имея большое количество разработанных перспективных вариантов технологии по переработке сырья региона, необходимых для производства высокотехнологичной продукции, реализованных производств очень-очень мало. Похожая ситуация сложилась и в других регионах России. Существующая опытно-промышленная база для доработки и оптимизации технологических процессов остается слаборазвитой. Это можно объяснить тем, что в мировой системе глобализации промышленного производства материалов России была уготована роль сырьевой базы, то есть мы продаем дешевое сырье, а покупаем дорогую продукцию у развитых стран. По этой причине Россия утратила свою технологическую независимость в ряде ключевых отраслей. В первую очередь это относится к малотоннажным производствам высокотехнологичных материалов, используемых в отраслях, определяющих уровень и темпы развития промышленности. Такие материалы принято считать катализаторами развития или индикаторами состояния промышленности (экономической и национальной безопасности). Ведущие отрасли промышленности страны испытывают заметную зависимость в обеспечении импортным оборудованием и материалами.

Для ускорения реализации инновационных разработок институт проводит активную деятельность по организации и развитию Кольского химико-технологического кластера (КХТК), задачами которого являются: доработка и апробация технологических схем переработки сырья региона; оптимизация аппаратного оформления процессов; получение исходных данных для расчета экономических показателей и подготовки ТЭО новых производств. В число первых продуктов входят дефицитные для нашей промышленности порошки редких металлов (Ta, Nb и др.), материалы для опто- и акустоэлектроники (LiNbO_3 , LiTaO_3 и др.), специальные герметики на основе диоксида титана для авиакосмической отрасли, природоподобные аналоги редких минералов как эффективные полифункциональные материалы [6, 10, 15]. Уже имеющиеся в зарождающемся КХТК пилотные установки частично решают подобные задачи. Кластер рассматривается нами как реализуемая модель перехода от характерной для России сырьевой экономики к инновационной. Проект создания и развития КХТК основывается на конкурентных преимуществах региона и, естественно, на разработках ИХТРЭМС и других подразделений ФИЦ КНЦ РАН.

Заключение

Кольский полуостров обладает мощной сырьевой базой, потенциально пригодной для производства высокотехнологичной продукции в объемах потребности всей страны. Значительная часть сырья

относится к нетрадиционным видам, представленным комплексными рудами сложного состава. Для ряда месторождений разработаны технологические схемы переработки сырья, соответствующие требованиям к инновационным экологически безопасным процессам. Отсутствие опытно-промышленных установок сдерживает реализацию новых технологий. Реализация межмуниципального проекта КХТК администрации Мурманской области и ФИЦ КНЦ РАН позволит организовать производства малотоннажных высокотехнологичных продуктов, способных обеспечить их импортозамещение.

Список источников

1. Ферсман А. Е. Комплексное использование ископаемого сырья. Л.: Изд-во АН СССР, 1932. 20 с.
2. Соловьянов Г. Н. Научная база Хибинского горнопромышленного комплекса. Л., 1932.
3. Моисеев Н. Н. Теория управления и проблема «человек — окружающая среда» // Вестник АН СССР. 1980. № 1. С. 62–73.
4. Моисеев Н. Н. Экологический императив // Время решений. М.: Рус. яз., 1987. С. 22–30.
5. Виноградов А. Н., Калинин В. Т., Петров В. П. и др. Кольская горно-промышленная корпорация как ключевое звено государственного резерва стратегических материалов // Север — 2003: проблемы и решения. Апатиты: изд. КНЦ РАН, 2004. С. 171–180.
6. Buznik V. M., Nikolaev A. I. Ecological Aspects of the Arctic Materials and Technologies // Chemistry for Sustainable Development. 2022. Vol. 30, № 1, pp. 26–36.
7. Калинин В. Т., Николаев А. И. ИХТРЭМС КНЦ РАН: шаги в будущее // Вестник КНЦ РАН. 2009. № 1. С. 104–109.
8. Калинин В. Т., Николаев А. И. Перспективы развития химических производств на базе сырья Кольского полуострова // Цветные металлы. 2011. № 11. С. 17–24.
9. Николаев А. И. Методы локальной переработки минерального арктического сырья // Арктическое материаловедение: состояние и развитие / Под ред. В. М. Бузника, Е. Н. Каблова, С. М. Алдошина. М.: Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2021. 417 с.
10. Калинин В. Т., Николаев А. И., Захаров В. И. Гидрометаллургическая комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 1999. 225 с.
11. Калинин В. Т., Николаев А. И. Создание базового пакета технологий для формирования национального резерва стратегических материалов на основе рудно-сырьевого потенциала Кольского полуострова. Формирование основ современной стратегии природопользования в Евро-Арктическом регионе. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН. 2005. С. 174–191.
12. Мотов Д. Л., Максимова Г. К. Сфен и его химическая переработка на титановые пигменты и наполнители. Л.: Наука, 1983. 88 с.
13. Макаров В. Н., Крашенинников О. Н., Гуревич Б. И. и др. Строительные и технические материалы из минерального сырья Кольского полуострова. Ч. 1, 2. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2003. 430 с.
14. Локшин Э. П., Тареева О. А. Разработка технологий извлечения редкоземельных элементов при сернокислотной переработке хибинского апатитового концентрата на минеральные удобрения. Апатиты: КНЦ РАН, 2015. 268 с.
15. Nikolaev A. I., Krivovichev S. V. Prospects for the Development of the Kola Chemical Technological Cluster in Transition from a Resource-Based Economy to an Innovative Economy // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2019. Vol. 53, No. 5, pp. 980–985.

References

1. Fersman A. E. *Kompleksnoe ispol'zovanie iskopaemogo syr'ya* [Integrated use of fossil raw materials]. Leningrad, Izd-vo AN SSSR, 1932, 20 p. (In Russ.)
2. Solov'yanov G. N. *Nauchnaya baza Hibinskogo gornopromyshlennogo kompleksa* [Scientific base of the Khibiny mining complex], Leningrad, Nauka, 1932. (In Russ.)
3. Moiseev N. N. Teoriya upravleniya i problema “chelovek — okruzhayushchaya sreda” [Control theory and the problem of “man — environment”]. *Vestnik AN SSSR* [Bulletin of USSR Science Academy], 1980, No. 1, pp. 62–73. (In Russ.)
4. Moiseev N. N. Ekologicheskij imperativ [Environmental imperative]. *Vremya reshenij* [Decision time]. Moscow, Rus. yaz., 1987, pp. 22–30. (In Russ.)
5. Vinogradov A. N., Kalinnikov V. T., Petrov V. P. etc. Kol'skaya gorno-promyshlennaya korporaciya kak klyuchevoe zveno gosudarstvennogo rezerva strategicheskikh materialov. [Kola mining and industrial corporation as a key element of the state reserve of strategic materials]. *Sever — 2003: problemy i resheniya* [North—2003: problems and solutions]. Apatity, izd. KNC RAN, 2004, pp. 171–180. (In Russ.)

6. Buznik V. M., Nikolaev A. I. Ecological Aspects of the Arctic Materials and Technologies. *Chemistry for Sustainable Development*, 2022, Vol. 30, no. 1, pp. 26–36.
7. Kalinnikov V. T., Nikolaev A. I. IHTREMS KNC RAN: shagi v budushchee [ICT KCS RAS: steps to the future]. *Vestnik KNC RAN* [Herald of the Kola Science Centre of RAS], 2009, No 1, pp. 104–109. (In Russ.).
8. Kalinnikov V. T., Nikolaev A. I. Perspektivy razvitiya himicheskikh proizvodstv na baze syr'ya Kol'skogo poluostrova [Prospects for the development of chemical industries based on raw materials from the Kola Peninsula]. *Cvetnye metally* [Non-ferrous metals], 2011, No 11, pp. 17–24. (In Russ.).
9. Nikolaev A. I. Metody lokal'noj pererabotki mineral'nogo arkticheskogo syr'ya [Methods of local processing of mineral arctic raw materials]. *Arkticheskoe materialovedenie: sostoyanie i razvitie* [Arctic materials science: state and development]. Moscow, Izdatel'skij centr RGU nefti i gaza (NIU) imeni I. M. Gubkina, 2021, 417 p. (In Russ.)
10. Kalinnikov V. T., Nikolaev A. I., Zaharov V. I. *Gidrometallurgicheskaya kompleksnaya pererabotka netraditsionnogo titano-redkometall'nogo i alyumosilikatnogo syr'ya* [Hydrometallurgical complex processing of non-traditional titanium-rare-metal and aluminosilicate raw materials]. Apatity, Izd-vo Kol'skogo nauchnogo centra RAN. [Apatity, KSC RAS], 1999, 225 p. (In Russ.).
11. Kalinnikov V. T., Nikolaev A. I. *Sozdanie bazovogo paketa tekhnologij dlya formirovaniya nacional'nogo rezerva strategicheskikh materialov na osnove rudno-syr'evogo potenciala Kol'skogo poluostrova. Formirovanie osnov sovremennoj strategii prirodnopol'zovaniya v Evro-Arkticheskom regione* [Creation of a basic package of technologies for the formation of a national reserve of strategic materials based on the ore and raw material potential of the Kola Peninsula. Formation of the foundations of a modern strategy for nature management in the Euro-Arctic region]. Apatity, Izd-vo Kol'skogo nauchnogo centra RAN [Apatity, KSC RAS], 2005, pp. 174–191. (In Russ.).
12. Motov D. L., Maksimova G. K. *Sfen i ego himicheskaya pererabotka na titanovye pigmenty i napolniteli* [Sphene and its chemical processing into titanium pigments and fillers]. Leningrad, Nauka, 1983, 88 p. (In Russ.).
13. Makarov V. N., Krashennnikov O. N., Gurevich B. I. etc. *Stroitel'nye i tekhnicheskie materialy iz mineral'nogo syr'ya Kol'skogo poluostrova* [Construction and technical materials from mineral raw materials of the Kola Peninsula]. Parts 1, 2. Apatity, izd-vo KNC RAN [Apatity, KSC RAS], 2003, 430 p. (In Russ.).
14. Lokshin E. P., Tareeva O. A. *Razrabotka tekhnologij izvlecheniya redkozemel'nykh elementov pri sernokislotoj pererabotke hibinskogo apatitovogo koncentrata na mineral'nye udobreniya* [Development of technologies for the extraction of rare earth elements during sulfuric acid processing of the Khibiny apatite concentrate for mineral fertilizers]. Apatity, KNC RAN [Apatity, KSC RAS], 2015, 268 p. (In Russ.).
15. Nikolaev A. I., Krivovichev S. V. Prospects for the Development of the Kola Chemical Technological Cluster in Transition from a Resource-Based Economy to an Innovative Economy. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2019, Vol. 53, No. 5, pp. 980–985.

Информация об авторе

А. И. Николаев — доктор технических наук, член-корреспондент РАН, заместитель директора по научной работе.

Information about the author

A. I. Nikolaev — Dr. Sc. (Engineering), Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Deputy Director for Scientific Work.

Статья поступила в редакцию 07.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 07.02.2023; approved after reviewing 13.01.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.002

ЛИТИЙ — НОВЫЙ ПОЛЮС ПРИТЯЖЕНИЯ К КОЛЬСКОМУ РЕГИОНУ

**Иван Гундарович Тананаев¹, Сергей Владимирович Кривовичев²,
Сергей Владимирович Мудрук³, Алексей Владимирович Дуб⁴, Артём Сергеевич Вернигора⁵**

^{1, 2}Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук», Апатиты, Россия

³Геологический институт Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

^{4, 5}«Наука и инновации», Москва, Россия

¹i.tananaev@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2159-8182>

²s.krivovichev@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8352-1394>

³s.mudruk@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2051-8769>

⁴alvdub@rosatom.ru

⁵arsevernigora@rosatom.ru

Аннотация

Дан обзор геологического строения Колмозёрского литиевого месторождения. Приведены сведения об актуальности геолого-минералогических исследований и поисков технологий обогащения и переработки сподуменовой руды из Колмозёрского литиевого месторождения, начатых Федеральным исследовательским центром «Кольский научный центр Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ РАН) и Ведущим научно-исследовательским институтом химической технологии (ВНИИХТ).

Ключевые слова:

литий, сподумен, Колмозёрское месторождение, химическая технология, редкометалльные пегматиты

Для цитирования:

Литий — новый полюс притяжения к Кольскому региону / И. Г. Тананаев [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 15–18. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.002

Original article

LITHIUM IS A NEW POLE OF ATTRACTION TO THE KOLA REGION

Ivan G. Tananaev¹, Sergey V. Krivovichev², Sergey V. Mudruk³, Alexey V. Dub⁴, Artem S. Vernigora⁵

^{1, 2}Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia

³Geological Institute of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

^{4, 5}Science and Innovations, Moscow, Russia

¹i.tananaev@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2159-8182>

²s.krivovichev@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8352-1394>

³s.mudruk@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2051-8769>

⁴alvdub@rosatom.ru

⁵arsevernigora@rosatom.ru

Abstract

A review of the geological structure of the Kolmozerskoe lithium deposit is given. Information is given on the relevance of geological and mineralogical studies and searches for technologies for enrichment and processing of spodumene ore from the Kolmozersky lithium deposit, initiated by the FRC KSC RAS and ARRICT.

Keywords:

lithium, spodumene, Kolmozerskoe deposit, chemical technology, rare-metal pegmatites

For citation:

Lithium is a new pole of attraction to the Kola region / I. G. Tananaev [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 15–18. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.002

Сегодня мировой рынок лития — ключевого компонента для производства современных аккумуляторов — оказался в центре мирового внимания: невероятный ежегодный рост цен (до 20 %) на этот стратегический элемент с одновременным увеличением объёма его производства (до 40 % в год). Помимо литий-ионных аккумуляторов литий используется для получения трития в ядерной энергетике,

применяется в керамике и металлургии для повышения прочности сплавов. Согласно некоторым экспертным оценкам, ожидаемый спрос на литий в 2030 г. может составить 2–3 млн т. В настоящее время основная добыча лития ведётся из соляных месторождений в Чили, из гранитов в Китае и пегматитов в Австралии и Китае [1]. На эти три страны приходится 85 % мирового производства лития. Пегматиты семейства LCT (Li-Cs-Ta) являются главными источником лития из-за его высокой концентрации в рудах, где литий преимущественно содержится в сподумене. Крупнейшим в мире месторождением лития является Гринбушес в Австралии (штат Западная Австралия [2]), горнорудные предприятия которого стали основными продуцентами тантала в мире, они обеспечивают треть мирового рынка лития [3].

Россия занимает лидирующие позиции в мире по запасам редкометалльных пегматитов, при этом добыча лития в России не ведётся, что делает экономику РФ критически зависимой от его импорта. В 2022 г. ситуация усугубилась прекращением поставок в РФ основными производителями (Австралия — 46 % мирового экспорта; Чили — 24 %), и страна оказалась в ресурсном «капкане». В связи с этим налаживание добычи и производства лития в РФ из собственного сырья становится стратегически важной задачей.

Любое производство металла начинается с геологоразведки. Однако, что касается лития, на территории России уже давно был разведан ряд крупных месторождений, в которых сосредоточено свыше 8 млн т оксида лития [4]. В СССР, в Забайкалье, на Завитинском месторождении литий добывался с 1942 г., но с 1997 г. добыча была прекращена. В европейской части РФ, в пределах Фенноскандинавского щита, многие редкометалльные гранитные пегматиты содержат рудопроявления лития. Прежде всего, это такие месторождения и рудопроявления зоны Колмозеро-Воронья в Мурманской области, как: Колмозерское, Полмостундровское, Солдат-Мыльковское, Олений Хребет, Охмыльк и Васин-Мыльк. Большинство этих объектов находятся в труднодоступных арктических районах и требуют значительных предэксплуатационных работ и инвестиций.

В настоящее время наибольший интерес представляет крупнейшее в России Колмозерское литий-танталовое месторождение сподуменовых пегматитов [5], содержащее, по разным оценкам, от 18 до 26 % запасов лития страны [6]. Месторождение расположено в 60 км к северо-востоку от села Ловозеро, вблизи озера Колмозеро, в труднодоступной районе Мурманской области (гора Большой Патчемварек). Открыто сотрудниками Кольского филиала АН СССР А. А. Чумаковым и И. В. Гинсбург в 1947 г., изначально носило имя А. Е. Ферсмана. Оно представлено серией крупных и мелких жил альбит-сподуменовых пегматитов, секущими метагаббро-анортозиты Патчемварекского массива. Двенадцать крупных пегматитовых жил простираются в северо-западном направлении, имеют протяжённость около 1400 м при мощности до 65 м. Тела пегматитов осложнены апофизами, раздувами и пережимами и, по данным бурения, прослеживаются на глубину более 500 м. Альбит-сподуменовые пегматиты содержат ксенолиты рассланцованных вмещающих пород, что свидетельствует о внедрении пегматитового расплава в уже измененные и деформированные в процессе метаморфизма габброанортозиты Патчемварекского массива. Возраст редкометалльных пегматитов Колмозерского месторождения оценивается U-Pb-методом по циркону в 2,7–2,6 млрд лет [7] и U-Pb-методом по колумбиту-(Mn) в $2315 \pm$ млн лет [8].

Основным минералом лития является сподумен, его содержание в породе около 20 %, и именно на него приходится до 97 % запасов лития на месторождении. Литиофилит, второй минерал-концентратор лития, содержит всего 0,3 % данного элемента [5]. Помимо этого, литий присутствует в слюдах и полевых шпатах [9]. Берилл и минералы группы колумбита являются аксессуарными, но могут представлять промышленный интерес как потенциальный источник Be, Ta и Nb. Основные породообразующие минералы пегматитов представлены кварцем (30–35 %), плагиоклазом (30–35 %), калиевым полевым шпатом (10–25 %), сподуменом (\approx 20 %) и мусковитом (5–7 %) [10]. Рудные минералы — сподумен, колумбит-(Mn), танталит и берилл. Наиболее распространённые второстепенные и аксессуарные минералы — литиофилит, биотит, турмалин, апатит, спессартин, сфалерит, пирит. Вторичные минералы представлены фосфатами и цеолитами. Всего в пегматитах Колмозерского месторождения установлено 64 минеральных вида [5, 10, 11].

Наиболее характерной особенностью текстурно-структурного строения жил альбит-сподуменовых пегматитов является слабо выраженная зональность. Основной объём жил (до 85–90 %) слагает

крупно- и гигантозернистый кварц-сподумен-полевошпатовый пегматит с бериллом, колумбитом, танталитом и досковидными кристаллами зеленоватого сподумена, размеры которого могут достигать 1,5 м в длину.

Сравнительный анализ Колмозерского месторождения с крупнейшим в мире месторождением лития Гринбушес [12] свидетельствует о том, что оба эти месторождения сходны по ряду ключевых параметров и отличаются лишь степенью проявления зональности в телах пегматитов, что дополнительно подтверждает перспективность Колмозерского месторождения.

Работы по актуализации данных по геологии, минералогии и геохимии литиевых месторождений Кольского региона были поставлены в Геологическом институте Кольского научного центра Российской академии наук в 2014 г. по инициативе академика РАН Ф.П. Митрофанова. Для определения технологических процессов переработки руды Колмозерского месторождения как наиболее перспективного из литиевых месторождений страны АО «ВНИИХТ» (предприятие научного дивизиона Госкорпорации «Росатом») и ФИЦ КНЦ РАН в 2022 г. начали совместные исследования, направленные на поиск оптимальных схем переработки сподумена. Технологическая обработка сподумена является сложным процессом по сравнению с процессами обогащения других литийсодержащих минералов, так как он устойчив по отношению к кислым и щелочным растворам. В настоящее время важно определить процессы, которые могут снизить стоимость обогащения руды с получением сподуменного концентрата, понизить стоимость производства карбоната и гидроксида лития, металлического лития и сплавов на его основе, а также необходимо разработать оптимальные схемы утилизации отходов производства для снижения уровня воздействия на окружающую среду при получении лития. Актуальными также представляются поиски технологий извлечения лития при условии его минимального содержания в руде.

Список источников

1. Garrett, D. E. Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride, their deposits, processing, uses and properties. 2004. Elsevier Academic Press. 476 p.
2. Partington G. A., McNaughton N. J., Williams I. S. A review of the geology, mineralization, and geochronology of the Greenbushes Pegmatite, Western Australia // *Economic Geology*. 1995. Vol. 90. pp. 616–635.
3. Allday A. Salt, Lithium and Other Mineral Mining in Australia — Industry Market Research Report. 2020. Sydney: IBIS World. 53 p.
4. Юсупов Т. С., Исупов В. П., Владимиров А. Г., Загорский В. Е., Кириллова Е. А., Шумская Л. Г., Шацкая С. С., Ляхов Н. З. Исследование вещественного состава и разделимости минералов техногенного сырья с целью оценки возможности получения литиевого концентрата // *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*. 2014. № 6. С. 144–150.
5. Гордиенко В. В. Минералогия, геохимия и генезис сподуменных пегматитов. Л. Изд-во: Недра, 1970. 240 с.
6. Быховский Л. З., Архипова Н. А. Редкометалльное сырье России: перспективы освоения и развития минерально-сырьевой базы // *Разведка и охрана недр*. 2016. № 11. С. 26–36.
7. Пушкарев Ю. Д., Кравченко Э. В., Шестаков Г. И. Геохронологические реперы докембрия Кольского полуострова. Л.: Наука, 1978. 135 с.
8. Морозова Л. Н., Баянова Т. Б., Базай А. В., Лялина Л. М., Серов П. А., Борисенко Е. С., Кунакузин Е. Л. Редкометалльные пегматиты Колмозерского литиевого месторождения Арктического региона Балтийского щита: новые геохронологические данные // *Вестник Кольского научного центра РАН*. 2017. № 1. С. 43–52.
9. Морозова Л. Н., Базай А. В. Сподумен из редкометалльных пегматитов Колмозерского литиевого месторождения (Кольский полуостров) // *Записки Российского минералогического общества*. 2019. Т. 148, № 1. С. 65–78. doi:10.30695/zrmo/2019.1481.06
10. Морозова Л. Н. Колмозерское литиевое месторождение редкометалльных пегматитов: новые данные по редкоэлементному составу (Кольский полуостров) // *Литосфера*. 2018. Т. 18, № 1. С. 82–98. doi:10.24930/1681-9004-2018-18-1-082-098
11. Morozova L. N., Sokolova E. N., Smirnov S. Z., Balagansky V. V., Bazai A. V. Spodumene from rare-metal pegmatites of the Kolmozero lithium world-class deposit on the Fennoscandian shield: trace elements and crystal-rich fluid inclusions // *Mineralogical Magazine*. 2021. V. 85. pp. 149–160. doi:10.1180/mgm.2020.104
12. Pripachkin P. V., Kudryashov N. M., Rundkvist T. V., Morozova L. N. Lithium in pegmatites of the Fennoscandian Shield and operation prospects for the Kolmozero deposit on the Kola Peninsula (Russia) // *Applied Earth Science*. 2022. 131. 4. pp. 179–192. doi:10.1080/25726838.2022.2089966

References

1. Garrett, D. E. *Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride, their deposits, processing, uses and properties*, 2004, Elsevier Academic Press, 476 p.
2. Partington G. A., McNaughton N. J., Williams I. S. A review of the geology, mineralization, and geochronology of the Greenbushes Pegmatite, Western Australia. *Economic Geology*, 1995, vol. 90, pp. 616–635.
3. Allday A. *Salt, Lithium and Other Mineral Mining in Australia – Industry Market Research Report*. 2020. Sydney, IBIS World, 53 p.
4. Yusupov T. S., Isupov V. P., Vladimirov A. G., Zagorsky V. E., Kirillova E. A., Shumskaya L. G., Shatckaya S. S., Lyahov N. Z. Issledovanie veshchestvennogo sostava i razdelimosti mineralov tekhnogenogo syr'ya s cel'yu ocenki vozmozhnosti polucheniya litievogo koncentrata [Study of the material composition and separability of minerals of technogenic raw materials in order to assess the possibility of obtaining a lithium concentrate]. *Fiziko-tekhnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopayemykh* [Journal of Mining Science], 2014, No 6, pp. 144–150. (In Russ.).
5. Gordienko V. V. *Mineralogiya, geokhimiya i genesis spodumenovykh pegmatitov* [Mineralogy, geochemistry and genesis of spodumene pegmatites]. Leningrad, Nedra, 1970, 240 p. (In Russ.).
6. Bykhovsky L. Z., Arkhipova N. A. Redkometall'noe syr'e Rossii: perspektivy osvoeniya i razvitiya mineral'no-syr'evoy bazy [Rare metal raw materials in Russia: prospects for the development and development of the mineral resource base]. *Razvedka i ohrana nedr* [Exploration and protection of mineral resources], 2016, No 11, pp. 26–36. (In Russ.).
7. Pushkukarev Yu. D., Kravchenko E. V., Shestakova G. I. *Geohronologicheskie repery dokembriya Kol'skogo poluostrova* [Geochronological reference points of the Precambrian of the Kola Peninsula]. Leningrad, Nauka, 1978, 135 p. (In Russ.).
8. Morozova L. N., Bayanova T. B., Bazay A. V., Lyalina L. I., Serov P. A., Borisenko E. S., Kunakuzin E. L. Redkometall'nye pegmatity Kolmozerskogo litievogo mestorozhdeniya Arkticheskogo regiona Baltijskogo shchita: novye geohronologicheskie dannye [Rare metal pegmatites of the Kolmozero lithium deposit of the Arctic region of the Baltic shield: new geochronological data]. *Vestnik Kol'skogo nauchnogo centra RAN* [Herald of the Kola Science Centre of RAS], 2017, No 1, pp. 43–52. (In Russ.).
9. Morozova L. N., Bazay A. V. Spodumene iz redkometall'nykh pegmatitov Kolmozerskogo litievogo mestorozhdeniya (Kol'skij poluostrov) [Spodumene from rare-metal pegmatites of the Kolmozerskoe lithium deposit (Kola Peninsula)]. *Zapiski Rossijskogo mineralogicheskogo obshchestva* [Notes of the Russian Mineralogical Society], 2019, vol. 148, No 1, pp. 65–78. doi:10.30695/zrmo/2019.1481.06. (In Russ.).
10. Morozova L. N. Kolmozerskoe litieoe mestorozhdenie redkometall'nykh pegmatitov: novye dannye po redkoelementnomu sostavu (Kol'skij poluostrov) [Kolmozero lithium deposit of rare-metal pegmatites: new data on rare-element composition (Kola Peninsula)]. *Litosfera* [Lithosphere], 2018, vol. 18, No 1, pp. 82–98. doi:10.24930/1681-9004-2018-18-1-082-098. (In Russ.).
11. Morozova L. N., Sokolova E. N., Smirnov S. Z., Balagansky V. V., Bazai A. V. Spodumene from rare-metal pegmatites of the Kolmozero lithium world-class deposit on the Fennoscandian shield: trace elements and crystal-rich fluid inclusions. *Mineralogical Magazine*, 2021, vol. 85, pp. 149–160. doi:10.1180/mgm.2020.104
12. Pripachkin P. V., Kudryashov N. M., Rundkvist T. V., Morozova L. N. Lithium in pegmatites of the Fennoscandian Shield and operation prospects for the Kolmozero deposit on the Kola Peninsula (Russia). *Applied Earth Science*, 2022, 131, 4, pp. 179–192. doi:10.1080/25726838.2022.2089966

Информация об авторах

И. Г. Тананаев — член-корреспондент РАН, доктор химических наук, заместитель генерального директора ФИЦ КНЦ РАН по научной работе;

С. В. Кривовичев — академик РАН, доктор геолого-минералогических наук, генеральный директор ФИЦ КНЦ РАН;

С. В. Мудрук — кандидат геолого-минералогических наук, заместитель директора ГИ КНЦ РАН по научной работе;

А. В. Дуб — доктор технических наук, профессор, первый заместитель генерального директора АО «Наука и инновации»;

А. С. Вернигора — советник АО «Наука и инновации».

Information about the authors

I. G. Tananaev — Dr. Sc. (Chemistry), Deputy CEO FRC KSC RAS;

S. V. Krivovichev — Dr. Sc. (Geology), CEO FRC KSC RAS;

S. V. Mudruk — PhD (Geology), Deputy Director GI KSC RAS;

A.V. Dub — Dr. Sc. (Engineering), First Deputy CEO SC Science and Innovations;

A.S. Vernigora — Advisor SC Science and Innovations.

Статья поступила в редакцию 07.02.2022; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 07.02.2022; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

© Тананаев И. Г., Кривовичев С. В., Мудрук С. В., Дуб А. В., Вернигора А. С., 2023

Обзорная статья
УДК 544 + 546 + 666
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.003

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ СОВРЕМЕННОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ В ИНСТИТУТЕ ХИМИИ СИЛИКАТОВ ИМЕНИ И. В. ГРЕБЕНЩИКОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Ирина Юрьевна Кручинина

Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия, kruchinina@iscras.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8631-6449>

Аннотация

Приведен краткий обзор научных работ и направлений деятельности Института химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН) за последние несколько лет.

Ключевые слова:

ИХС РАН, институт, материалы, частицы, физико-химические исследования, синтез, структура, свойства

Благодарности:

государственное задание по теме научно-исследовательской работы № 0081-2022-0007.

Для цитирования:

Кручинина И. Ю. Основные направления исследований в области современного материаловедения в Институте химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 19–22. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.003

Original article

THE MAIN DIRECTIONS OF RESEARCH IN THE FIELD OF MODERN MATERIALS SCIENCE AT THE ISC RAS

Irina Yu. Kruchinina

I. V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia, kruchinina@iscras.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8631-6449>

Abstract

A brief overview of scientific works and activities of the ISC RAS over the past few years is given.

Keywords:

ISC RAS, Institute, materials, particles, physico-chemical research, synthesis, structure, properties

Acknowledgments:

state task on the topic of research No 0081-2022-0007.

For citation:

Kruchinina I. Yu. The main directions of research in the field of modern materials science at the ISC RAS // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 19–22. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.003

Институт химии силикатов АН СССР создан по инициативе академика И. В. Гребенщикова Постановлением Президиума от 13 марта 1948 г. в Ленинграде, на базе Лаборатории химии силикатов. С 1962 г. носит имя И. В. Гребенщикова, а в 1969 г. награждён орденом Трудового Красного Знамени за успехи в развитии химической науки и подготовке научных кадров. В течение 75 лет институт успешно выполняет своё предназначение. Основные направления исследований включают широчайший спектр вопросов современной неорганической химии.

Говоря о современном периоде 2019–2022 гг., можно констатировать, что разработки ИХС РАН относятся к научным исследованиям по направлениям «Программы фундаментальных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы», раздел V «Химические науки и науки о материалах», в том числе направления: № 44 «Фундаментальные основы химии»; № 45 «Научные основы создания новых материалов с заданными свойствами и функциями, в том числе высокочистых и наноматериалов»; № 46 «Физико-химические основы рационального природопользования и охраны окружающей среды на базе принципов «зеленой химии» и высокоэффективных каталитических систем, создание новых ресурсо- и энергосберегающих металлургических и химико-технологических процессов, включая углубленную

переработку углеводородного и минерального сырья различных классов и техногенных отходов, а также новые технологии переработки облученного ядерного топлива и обращения с радиоактивными отходами»; № 47 «Химические проблемы получения и преобразования энергии, фундаментальные исследования в области использования альтернативных и возобновляемых источников энергии».

Основные направления фундаментальных исследований ИХС РАН включают: 1) синтез новых неорганических веществ: исследования структуры и свойств высокотемпературных оксидных соединений; фазовые равновесия в оксидных системах; 2) изучение природы химической связи в неорганических соединениях; 3) исследования в области наночастиц, наноматериалов и нанокомпозитов на основе оксидных и гидроксидных соединений; 4) исследование стеклообразного состояния вещества; 5) разработка новых принципов и методов создания новых материалов и химических продуктов с улучшенными свойствами (стекло и стекломатериалы, керамика, защитные и функциональные покрытия); 6) химическая энергетика и экология.

В соответствии с государственным заданием на 2021 г. институт выполнял и завершил семь научно-исследовательских работ (НИР) в рамках базового бюджетного финансирования со сроком выполнения 2019–2021 гг. В связи с приходом в ИХС РАН академика РАН В. Л. Столяровой и член-корреспондента РАН В. В. Гусарова согласованы и утверждены девять новых тем НИР института на период 2022–2024 гг.: 1) «Химия, физика и биология наносостояния» (академик РАН, д. х. н. В. Я. Шевченко); 2) «Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов» (академик РАН, д. х. н. В. Л. Столярова); 3) «Физико-химические основы формирования квазиодномерных оксидных наночастиц в условиях методов «мягкой химии» и наноструктурированные материалы энергетического назначения на их основе» (член-корреспондент РАН, д. х. н. В. В. Гусаров); 4) «Стеклообразное состояние, ближний и средний порядок, структурные и фазовые превращения» (к. х. н. Г. А. Сычёва); 5) «Физико-химические основы неорганического синтеза микро- и наноструктурированных неорганических, органо-неорганических и керамических материалов и покрытий для био-, энерго- и ресурсосберегающих технологий» (д. х. н. Т. А. Кочина); 6) «Формирование оптических боратных материалов с дополнительными полианионами» (д. х. н. Р. С. Бубнова); 7) «Физикохимия и технология ликвидирующих щелочноборосиликатных стекол, легированных переходными металлами, и новых полифункциональных пористых и нанокомпозитных стекломатериалов на их основе» (д. х. н., Т. А. Антропова); 8) «Фундаментальные физико-химические основы формирования органосиликатных и высокотемпературных стеклокерамических защитных покрытий и композиционных материалов широкого функционального назначения» (д. х. н. О. А. Шилова); 9) «Материалы нового поколения для инновационного развития автономно изолированных систем арктической электроэнергетики» (д. т. н. И. Ю. Кручинина).

Ежегодно ИХС РАН выпускает 155–160 научных публикаций в изданиях, индексируемых в информационно-аналитических системах научного цитирования (Web of Science, Scopus, РИНЦ) и подаёт 16–18 заявок на патенты, получая охранные документы на РИД, действующие в РФ.

Регулярно выполняются работы по стипендиям Президента РФ молодым ученым и аспирантам (Совет по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации); за 2019–2022 гг. — 5 стипендий.

В период 2019–2023 гг. в ИХС РАН выполняются 12 грантов Российского научного фонда (РНФ):

Конкурс («Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами»):

- «Нанодисперсные материалы и золь-гель композиции: синтез, изучение свойств и возможности применения в агротехнологиях» (2019 г.);

- «Материалы для бронезащиты нового поколения на основе реакционно-диффузионных процессов Тьюринга для синтеза алмаз-карбидкремниевых композитов со структурой трижды периодических поверхностей минимальной энергии» (2020 г.);

- «Буферные системы на основе внутрикомплексных соединений гидроксикаминов в реакциях радиомечения пептидов изотопом галлий-68» (2020 г. «Проведение инициативных исследований молодыми учеными» Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими учеными, в том числе молодыми учеными);

• «Энергопоглощающие материалы нового поколения на основе градиентных ячеистых структур» (Конкурс 2020 г. «Проведение исследований научными группами под руководством молодых ученых» Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими учеными, в том числе молодыми учеными).

Конкурс РНФ: «Проведение инициативных исследований молодыми учеными» Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими учеными, в том числе молодыми учеными: 1) «Галоген-содержащие структуры солевого включения на основе борокислородных каркасов как материалы для нелинейной оптики» (конкурс 2021 г.); 2) «In situ исследование механизмов термической эволюции продуктов эксталяционной деятельности вулкана Толбачик (полуостров Камчатка, Россия) на примере новых и редких минералов, прежде всего сульфатов, а также их синтетических аналогов» (конкурс 2021 г.).

Гранты РНФ «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований малыми отдельными научными группами»: 1) «Поиск альтернативных селективных гемосорбентов на основе пористых алюмосиликатов различной морфологии» (конкурс 2022 г.); 2) «Новые оптические материалы на основе боратов с дополнительными анионами» (конкурс 2022 г.); 3) «Новые стекла и стекломатериалы на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, легированной Cr_2O_3 : синтез, фазовое разделение, физико-химические свойства»; 3) «Новые гибридные органо-неорганические материалы на основе наноразмерных борокислородных комплексов для нелинейной оптики»; 4) «Оксобораты групп варвикита, людовигита и пинакиолита: взаимосвязь между составом, структурой, магнитными свойствами, окислением и термической эволюцией по данным низко- и высокотемпературных *in situ* методов»; 5) «Разработка физико-химических основ получения керамических композитов — перспективных матричных материалов для иммобилизации радиоактивных отходов (конкурс РНФ на инициативные исследования малыми научными группами 2022 г.) — В. Л. Уголков.

К известным для профессионалов направлениям исследований, широко востребованными в настоящее время, относятся покрытия для применения в разных областях науки и техники: от машиностроения и судостроения до энергетики и ядерной промышленности.

Высоки компетенции ИХС РАН в создании органосиликатных композиций (ОСК) и покрытий на их основе различного функционального назначения: жаростойкие защитные покрытия на металлах и сплавах, золь-гель синтез защитных и функциональных стекловидных и стеклокерамических покрытий, ОСК холодного формирования, специального назначения.

Высокотемпературные стеклокерамические покрытия формируются по шликерно-обжиговой технологии, обладают высокой термостойкостью, свойством самозалечивания и предназначены для защиты неметаллических, в том числе углеродных, материалов, функционирующих в агрессивных условиях высоких температур свыше 1400 °С.

В настоящее время разработаны: термостойкое электроизоляционное покрытие (позволяет сохранить до 800 °С электроизоляционные свойства и механическую прочность поверхности), антиобледенительные покрытия, радиационно стойкие, атмосферостойкие противокоррозионные и атмосферостойкие для древесины.

Развитие золь-гель технологии позволило создать новые материалы и покрытия: органо-неорганическое для защиты резиновых изделий от мороза и нефтепродуктов, нанокomпозиционные — от морского обрастания, гидрофобные защитные на древесину, биоактивные защитные нанокomпозиционные покрытия. Методом золь-гель технологии получают также каталитические и мембранные материалы. Активно изучаются гидротермальные методы синтеза различных структур на основе сложных неорганических оксидов, слоистых силикатов, цеолитов и пористых сорбентов. Экспериментально построены фазовые диаграммы около сотни оксидных систем, получены нанокристаллы, наноситки, нанослои, нановолокна различного химического состава и строения, определены механизмы формирования и трансформации наночастиц, изучены их свойства.

На базе ИХС РАН с 1975 г. выпускается журнал «Физика и химия стекла», учредителями которого являются Российская академия наук и ИХС РАН.

Институт входит в ассоциацию «СтеклоСоюз России», руководит направлением «Кварцевое стекло»; соучредитель Ассоциации производителей и потребителей особо чистых веществ и материалов.

В институте действуют базовые кафедры вузов: СПбГЭТУ «ЛЭТИ» — «Наноматериалы и нанотехнологии в радиоэлектронике» и СПбГТИ(ТУ) — «Химия, физика и биология наноразмерного состояния». ИХС РАН сотрудничает с СПбГУ, политехническим университетом Петра Великого СПбГПУ.

Институт химии силикатов РАН является участником консорциумов с вузами, в том числе и с предприятиями промышленности: 1) «Консорциум кораблестроения и морской техники» (на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный морской технический университет»); 2) Консорциум химических институтов, созданный при Президиуме Российской академии наук.

В рамках реализации программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» ИХС РАН является членом: 1) Научно-образовательного консорциума (на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)»); 2) Консорциума «Наногетероструктурная электроника, фотоника и радиофотоника» (на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)); 3) Консорциума «Цифровой промышленный дизайн, композиционные материалы, «умные» одежда и ткани» (на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна»); 4) Консорциума «Технологическое лидерство» (на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ» им. Д. Ф. Устинова».

Институт химии силикатов РАН осуществляет подготовку научно-педагогических кадров по научным специальностям аспирантуры — физическая химия и технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

В рамках своих компетенций институт проводит традиционные научные конференции: 1) научная школа-конференция с международным участием для молодых учёных «Функциональные стекла и стеклообразные материалы: Синтез. Структура. Свойства» (GlasSPSchool 2022); 2) научный семинар «Стекло: наука и практика» и семинар «Физическая химия стекла и стеклообразующих расплавов» (в рамках секции по физической химии РХО им. Д. И. Менделеева (Санкт-Петербургское отделение); 3) Всероссийский фестиваль науки НАУКА 0+ (ежегодное участие); 4) ежегодное торжественное собрание, посвящённое Дню российской науки; 5) ежегодная молодежная научная конференция ИХС РАН «Функциональные Материалы: Синтез, Свойства, Применение»; 6) Всероссийское совещание по неорганическим и органосиликатным покрытиям; 7) ежегодный круглый стол об актуальных вопросах применения органосиликатного покрытия ОС 51-03 У 84-725-78 в атомной промышленности. Извещение № 11-ИХС РАН; 8) Международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства».

Институт химии силикатов РАН является организатором Международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем».

Информация об авторе

И. Ю. Кручинина — доктор технических наук, директор.

Information about the author

I. Yu. Kruchinina — Dr. Sc. (Engineering), Director.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.004

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ДИОКСИД ЦЕРИЯ КАК ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ БИМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Владимир Константинович Иванов

Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия, van@igic.ras.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2343-2140>

Аннотация

Обобщены результаты исследований, проведенных в течение последних лет, в области создания функциональных неорганических материалов биомедицинского назначения на основе нанокристаллического диоксида церия, обладающих выраженной антиоксидантной активностью, УФ-протекторным действием, обеспечивающих защиту клеток и живых организмов от действия ионизирующего излучения.

Ключевые слова:

диоксид церия, нанобиоматериалы, живые системы

Благодарности:

работа выполняется в рамках проекта Российского научного фонда № 19-13-00416.

Для цитирования:

Иванов В. К. Нанокристаллический диоксид церия как основа для создания функциональных материалов биомедицинского назначения // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 23–26. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.004

Original article

NANOCRYSTALLINE CERIA-BASED FUNCTIONAL BIOMEDICAL MATERIALS

Vladimir K. Ivanov

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, van@igic.ras.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2343-2140>

Abstract

The paper summarises the recent advances in the functional inorganic biomaterials based on nanocrystalline cerium dioxide which possess pronounced antioxidant activity, UV-protective action, protect cells and living organisms from the negative effects of ionizing radiation.

Keywords:

cerium oxide, nanobiomaterials, living systems

Acknowledgments:

the work is carried out within the framework of the project of the Russian Science Foundation No 19-13-00416.

For citation:

Ivanov V. K. Nanocrystalline ceria-based functional biomedical materials // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 23–26. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.004

Введение

XXI в. стал периодом, ознаменовавшимся целым рядом выдающихся открытий в химии и материаловедении. В частности, были получены такие уникальные материалы, как металлоорганические каркасы, максены, перовскитные материалы для солнечной энергетики, и многие другие. К числу наиболее важных открытий последних лет следует отнести и обнаружение биологической активности неорганических наноматериалов.

Наиболее ярким представителем неорганических наноматериалов, проявляющих биологическую активность (биомиметиков), является диоксид церия, способный имитировать функции ряда природных ферментов, в том числе оксидоредуктаз, фосфатаз и др. Ярко выраженные антиоксидантные свойства нанокристаллического диоксида церия обеспечивают эффективную защиту живых систем (как микро-, так и макроорганизмов) от окислительного стресса, индуцированного эндогенными и экзогенными активными формами кислорода, что делает данный материал перспективным компонентом препаратов для терапии ряда социально значимых заболеваний.

Основные результаты исследований в области создания и изучения физико-химических свойств и биологической активности нанокристаллического диоксида церия

Впервые предложен метод получения стабильных зелей нанокристаллического диоксида церия в водных средах и апротонных полярных органических растворителях [1]. Такие материалы перспективны для трансдермальной доставки наночастиц CeO_2 , характеризующихся выраженными антиоксидантными свойствами, для ожоговой и раневой терапии [2–5]. Установлено фотопротекторное действие неводных зелей диоксида церия по отношению к биологически активным молекулам. Предложен ряд методов получения коллоидных растворов нанокристаллических CeF_3 и $\text{CeO}_2\cdot\text{F}$, в том числе модифицированных цитрат-ионами. Получены новые данные о механизмах проявления размерного эффекта для нанокристаллического диоксида церия [6].

Впервые получены количественные данные о солнцезащитных характеристиках нанокристаллического диоксида церия (SPF и UVAPF) [7]. Впервые экспериментально показано ярко выраженное протекторное действие нанокристаллического диоксида церия по отношению к авобензону — одному из основных компонентов солнцезащитных средств, обеспечивающих эффективную защиту кожи человека от облучения UVA-диапазона. Установлено, что фторид церия(III) является перспективным УФ-протекторным материалом. Полученные результаты перспективны с точки зрения разработки новых материалов — компонентов солнцезащитных косметических средств, в которых диоксид церия играет роль УФ-протекторного материала по отношению к органическим компонентам композиции, а также обеспечивает дополнительную защиту кожи от излучения UVA- и UVB-диапазонов.

Получены новые сведения о механизмах взаимодействия нанокристаллического диоксида церия с активными формами кислорода [8–10]. Впервые количественно сопоставлены энзимоподобные свойства нанокристаллического диоксида церия со свойствами природных ферментов — оксидоредуктаз, что позволяет целенаправленно использовать диоксид церия на практике в качестве аналога ферментов. Проведен сравнительный анализ взаимодействия нанокристаллического диоксида церия и трифторида церия с биологически важными активными формами кислорода — пероксидом водорода и супероксидным анион-радикалом.

Комплексный анализ токсического действия нанокристаллического CeO_2 по отношению к клеткам млекопитающих показал высокую степень биосовместимости CeO_2 и отсутствие гено- и цитотоксического действия в широком диапазоне концентраций (10^{-8} – 10^{-4} М). Получена новая информация о молекулярных механизмах защитного действия нанокристаллического CeO_2 по отношению к клеточным культурам. Эти результаты подтверждают перспективы биомедицинского применения наноматериалов на основе CeO_2 в качестве основы для редокс-чувствительных нано- и биоматериалов, включая материалы для терапии социально значимых заболеваний [11].

Установлено, что нанокристаллический диоксид церия не вызывает активации нейтрофильного звена иммунной системы, что указывает на отсутствие влияния CeO_2 на системные процессы в крови. Установлено супрессорное действие наночастиц диоксида церия на радикал-продуцирующую активность нейтрофилов крови при воспалительных процессах. Показано, что нанокристаллический диоксид церия обладает приемлемо низкой гемолитической активностью, что показывает возможность разработки препаратов на основе CeO_2 для внутривенного введения.

Показано цитопротекторное действие наноматериалов на основе диоксида церия и фторида церия по отношению к мезенхимальным стволовым клеткам человека в модели окислительного стресса. Показано, что данные наноматериалы проявляют выраженные антиоксидантные свойства и модулируют уровень экспрессии ключевых редокс-чувствительных генов [12].

Показано селективное цитотоксическое действие диоксида церия в отношении культуры трансформированных клеток остеосаркомы человека линии MNNG/Hos после воздействия рентгеновского излучения. В экспериментах *in vivo* показано радиопротекторное действие нанокристаллического диоксида церия, полученные данные являются основой для создания радиопротекторных / радиосенсибилизирующих препаратов селективного действия [13].

Выводы

Созданы новые редокс-активные нанобиоматериалы (в том числе гибридные органо-неорганические материалы) с широкими возможностями практического применения. Наноматериалы на основе диоксида церия и трифторида церия являются перспективными компонентами биологически активных препаратов,

обладающих выраженной антиоксидантной активностью, УФ-протекторным действием, обеспечивающих защиту клеток и живых организмов в целом от действия ионизирующего излучения.

Список источников

1. Baranchikov A. E., Razumov M. I., Kameneva S. V., Sozarukova M. M., Beshkareva T. S., Filippova A. D., Kozlov D. A., Ivanova O. S., Shcherbakov A. B., Ivanov V. K. Facile Synthesis of Stable Cerium Dioxide Sols in Nonpolar Solvents // *Molecules*. 2022. V. 27, 5028.
2. Mehta A., Scammon B., Shrake K., Bredikhin M., Gil D., Shekunova T., Baranchikov A., Ivanov V., Reukov V. Nanoceria: Metabolic interactions and delivery through PLGA-encapsulation // *Mater. Sci. Eng. C*. 2020. V. 114. 111003.
3. Popova N. R., Andreeva V. V., Khohlov N. V., Popov A. L., Ivanov V. K. Fabrication of CeO₂ nanoparticles embedded in polysaccharide hydrogel and their application in skin wound healing // *Nanosyst. Physics, Chem. Math.* 2020. V. 11. P. 99–109.
4. Ermakov A. M., Kamenskikh K. A., Popov A. L., Ermakova O. N., Afanasyeva V. A., Ivanov V. K. Additive effects of green LED light and cerium oxide nanoparticles on the planarian's regeneration // *Nanosyst. Physics, Chem. Math.* 2021. V. 12. P. 175–181.
5. Shcherbakov A. B., Reukov V. V., Yakimansky A. V., Krasnopeeve E. L., Ivanova O. S., Popov A. L., Ivanov V. K. CeO₂ Nanoparticle-Containing Polymers for Biomedical Applications: A Review // *Polymers*. 2021. V. 13. 924.
6. Plakhova T. V., Romanchuk A. Y., Butorin S. M., Konyukhova A. D., Egorov A. V., Shiryayev A. A., Baranchikov A. E., Dorovatovskii P. V., Huthwelker T., Gerber E., Bauters S., Sozarukova M. M., Scheinost A. C., Ivanov V. K., Kalmykov S. N., Kvashnina K. O. Towards the surface hydroxyl species in CeO₂ nanoparticles // *Nanoscale*. 2019. V. 11. P. 18142–18149.
7. Kolesnik I. V., Shcherbakov A. B., Kozlova T. O., Kozlov D. A., Ivanov V. K. Comparative Analysis of Sun Protection Characteristics of Nanocrystalline Cerium Dioxide // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 960–966.
8. Filippova A. D., Sozarukova M. M., Baranchikov A. E., Egorova A. A., Cherednichenko K. A., Ivanov V. K. Low-Temperature Inactivation of Enzyme-like Activity of Nanocrystalline CeO₂ Sols // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 1948–1955.
9. Sozarukova M. M., Shestakova M. A., Teplonogova M. A., Izmailov D. Y., Proskurnina E. V., Ivanov V. K. Quantification of Free Radical Scavenging Properties and SOD-Like Activity of Cerium Dioxide Nanoparticles in Biochemical Models // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 597–605.
10. Sozarukova M. M., Proskurnina E. V., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. CeO₂ nanoparticles as free radical regulators in biological systems // *Nanosyst. Physics, Chem. Math.* 2020. V. 11. P. 324–332.
11. Zholobak N. M., Shcherbakov A. B., Ivanova O. S., Reukov V., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. Nanoceria-curcumin conjugate: Synthesis and selective cytotoxicity against cancer cells under oxidative stress conditions // *J. Photochem. Photobiol. B*. 2020. V. 209. 111921.
12. Popov A. L., Zholobak N. M., Shcherbakov A. B., Kozlova T. O., Kolmanovich D. D., Ermakov A. M., Popova N. R., Chukavin N. N., Bazikyan E. A., Ivanov V. K. The Strong Protective Action of Ce³⁺/F⁻ Combined Treatment on Tooth Enamel and Epithelial Cells // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. 3034.
13. Popova N. R., Shekunova T. O., Popov A. L., Selezneva I. I., Ivanov V. K. Cerium oxide nanoparticles provide radioprotective effects upon X-ray irradiation by modulation of gene expression // *Nanosyst. Physics, Chem. Math.* 2019. V. 10. P. 564–572.

References

1. Baranchikov A. E., Razumov M. I., Kameneva S. V., Sozarukova M. M., Beshkareva T. S., Filippova A. D., Kozlov D. A., Ivanova O. S., Shcherbakov A. B., Ivanov V. K. Facile Synthesis of Stable Cerium Dioxide Sols in Nonpolar Solvents. *Molecules*, 2022, V. 27, 5028.
2. Mehta A., Scammon B., Shrake K., Bredikhin M., Gil D., Shekunova T., Baranchikov A., Ivanov V., Reukov V. Nanoceria: Metabolic interactions and delivery through PLGA-encapsulation. *Mater. Sci. Eng. C*, 2020, V. 114, 111003.
3. Popova N. R., Andreeva V. V., Khohlov N. V., Popov A. L., Ivanov V. K. Fabrication of CeO₂ nanoparticles embedded in polysaccharide hydrogel and their application in skin wound healing. *Nanosyst. Physics, Chem. Math.*, 2020, V. 11, pp. 99–109.
4. Ermakov A. M., Kamenskikh K. A., Popov A. L., Ermakova O. N., Afanasyeva V. A., Ivanov V. K. Additive effects of green LED light and cerium oxide nanoparticles on the planarian's regeneration. *Nanosyst. Physics, Chem. Math.*, 2021, V. 12, pp. 175–181.
5. Shcherbakov A. B., Reukov V. V., Yakimansky A. V., Krasnopeeve E. L., Ivanova O. S., Popov A. L., Ivanov V. K. CeO₂ Nanoparticle-Containing Polymers for Biomedical Applications: A Review. *Polymers*, 2021, V. 13, 924.

6. Plakhova T. V., Romanchuk A. Y., Butorin S. M., Konyukhova A. D., Egorov A. V., Shiryaev A. A., Baranchikov A. E., Dorovatovskii P. V., Huthwelker T., Gerber E., Bauters S., Sozarukova M. M., Scheinost A. C., Ivanov V. K., Kalmykov S. N., Kvashnina K. O. Towards the surface hydroxyl species in CeO₂ nanoparticles. *Nanoscale*, 2019, V. 11, pp. 18142–18149.
7. Kolesnik I. V., Shcherbakov A. B., Kozlova T. O., Kozlov D. A., Ivanov V. K. Comparative Analysis of Sun Protection Characteristics of Nanocrystalline Cerium Dioxide. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2020, V. 65, P. 960–966.
8. Filippova A. D., Sozarukova M. M., Baranchikov A. E., Egorova A. A., Cherednichenko K. A., Ivanov V. K. Low-Temperature Inactivation of Enzyme-like Activity of Nanocrystalline CeO₂ Sols. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2022, V. 67, pp. 1948–1955.
9. Sozarukova M. M., Shestakova M. A., Teplonogova M. A., Izmailov D. Y., Proskurnina E. V., Ivanov V. K. Quantification of Free Radical Scavenging Properties and SOD-Like Activity of Cerium Dioxide Nanoparticles in Biochemical Models. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2020, V. 65, pp. 597–605.
10. Sozarukova M. M., Proskurnina E. V., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. CeO₂ nanoparticles as free radical regulators in biological systems. *Nanosyst. Physics, Chem. Math.*, 2020, V. 11, pp. 324–332.
11. Zholobak N. M., Shcherbakov A. B., Ivanova O. S., Reukov V., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. Nanoceria-curcumin conjugate: Synthesis and selective cytotoxicity against cancer cells under oxidative stress conditions. *J. Photochem. Photobiol. B.*, 2020, V. 209, 111921.
12. Popov A. L., Zholobak N. M., Shcherbakov A. B., Kozlova T. O., Kolmanovich D. D., Ermakov A. M., Popova N. R., Chukavin N. N., Bazikyan E. A., Ivanov V. K. The Strong Protective Action of Ce³⁺/F⁻ Combined Treatment on Tooth Enamel and Epithelial Cells. *Nanomaterials*, 2022, V. 12, 3034.
13. Popova N. R., Shekunova T. O., Popov A. L., Selezneva I. I., Ivanov V. K. Cerium oxide nanoparticles provide radioprotective effects upon X-ray irradiation by modulation of gene expression. *Nanosyst. Physics, Chem. Math.*, 2019, V. 10, pp. 564–572.

Информация об авторе

В. К. Иванов — доктор химических наук, член-корреспондент РАН, директор.

Information about the author

V. K. Ivanov — Dr. Sc. (Chemistry), Corresponding member of the Russian Academy of Sciences, Director.

Статья поступила в редакцию 18.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 18.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Обзорная статья
УДК 544.02:544-971
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.005

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ГАФНИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Валентина Леонидовна Столярова¹, Виктор Алексеевич Ворожцов², Тамара Викторовна Соколова³

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
^{1, 2, 3}Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

¹*v.stolyarova@spbu.ru*, <https://orcid.org/0000-0001-7798-4405>

²*st011089@student.spbu.ru*, <https://orcid.org/0000-0002-6931-1865>

³*tv_sokolova@mail.ru*, <https://orcid.org/0000-0003-2391-8968>

Аннотация

В обзоре систематизированы результаты исследований, выполненных в последние годы, методом высокотемпературной масс-спектрометрии при изучении термодинамических свойств и процессов испарения керамики на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов до температур 3000 К. Проиллюстрированы достоинства полуэмпирических и статистико-термодинамических подходов для прогнозирования термодинамических свойств многокомпонентных систем на основе рассматриваемых оксидов.

Ключевые слова:

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

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук № 0008-2022-0009, № госрегистрации 1021050501073-7-1.4.3.

Для цитирования:

Столярова В. Л., Ворожцов В. А., Соколова Т. В. Высокотемпературные термодинамические свойства керамики на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 27–35. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.005

Original article

HIGH TEMPERATURE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CERAMICS BASED ON HAFNIUM AND RARE EARTH OXIDES

Valentina L. Stolyarova¹, Viktor A. Vorozhtcov², Tamara V. Sokolova³

¹Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

^{1, 2, 3}I. V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Saint Petersburg, Russia

¹*v.stolyarova@spbu.ru*, <https://orcid.org/0000-0001-7798-4405>

²*st011089@student.spbu.ru*, <https://orcid.org/0000-0002-6931-1865>

³*tv_sokolova@mail.ru*, <https://orcid.org/0000-0003-2391-8968>

Abstract

In the review results of thermodynamic properties and vaporization processes of ceramics based on hafnium and rare earth oxides studied during recent years using high temperature mass spectrometry up to the temperature 3000 K were classified. Advantages of semi-empirical and statistical thermodynamic approaches for the prediction of thermodynamic properties of multicomponent systems based on oxides considered were illustrated.

Keywords:

ceramics, hafnium and rare earth oxides, vaporization, thermodynamics, high temperature mass spectrometry

Acknowledgments:

the article was made with the support of the federal budget on the topic of the state assignment for Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences No 0008-2022-0009, state registration No 1021050501073-7-1.4.3.

For citation:

Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Sokolova T. V. High temperature thermodynamic properties of ceramics based on hafnium and rare earth oxides // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 27–35. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.005

Посвящается 300-летию Санкт-Петербургского государственного университета

Введение

Настоящий обзор, как и выполненные ранее [1–3], продолжает систематическое рассмотрение последних экспериментальных данных о термодинамических свойствах и процессах испарения керамики на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов, которые изучены методом высокотемпературной масс-спектрометрии до температур 3000 К. Несмотря на то что актуальность данных исследований обсуждалась неоднократно, необходимо отметить, что она продиктована широким спектром применения материалов на основе рассматриваемых оксидов в самых разнообразных областях, таких как металлургия, производство стекла и стеклокерамики, а также разработка защитных огнеупоров и катализ. Исключительной особенностью редкоземельных металлов являются специфические спектры излучения ионов, состоящие из узких полос в характерных спектральных участках, что позволяет разрабатывать на их основе люминофоры с заданными спектрами излучения. Особенно следует подчеркнуть потенциальные возможности использования редкоземельных оксидов в атомной промышленности и высокотемпературных технологиях [4, 5]. Благодаря высокой способности самария, европия и в особенности гадолиния к поглощению нейтронов, эти металлы и их оксиды весьма перспективны для разработки регулирующих стержней ядерных реакторов, а также для захоронения ядерных отходов, например, в сочетании с оксидом гафния, также обладающим высоким коэффициентом поглощения нейтронов, или с оксидом циркония.

Целью данной работы являлось обобщение результатов, полученных в последние годы о высокотемпературном термодинамическом описании керамики на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов, представляющей значительный интерес для дальнейшего развития получения и прогнозирования материалов с заданными физико-химическими свойствами, в частности, для авиационной и космической техники.

Результаты

Исследование бинарных систем $Gd_2O_3-ZrO_2$ и $Gd_2O_3-HfO_2$

Повышение эксплуатационных характеристик жаропрочных материалов остается актуальным, поэтому одним из важных направлений исследований является дальнейшее развитие огнеупорной керамики. Перспективным материалом является гадолинийсодержащая керамика, использование которой возможно также для решения проблемы захоронения радиоактивных отходов.

Термодинамические свойства и процессы парообразования систем $Gd_2O_3-HfO_2$ и $Gd_2O_3-ZrO_2$ исследованы методом высокотемпературной эффузионной масс-спектрометрии Кнудсена (KEMS) [6].

Для масс-спектрометрического исследования паровой фазы над этими системами были приготовлены один образец в системе $Gd_2O_3-HfO_2$ и два образца в системах $Gd_2O_3-ZrO_2$. Для синтеза этих образцов были взяты чистые оксиды гадолиния, циркония и гафния; чистоту реагентов и фазовый состав синтезированных образцов определяли рентгенофлуоресцентным и дифракционным методами.

Получены данные о составе и парциальных давлениях паров над образцами, синтезированными спеканием чистых оксидов. Пары GdO , ZrO , ZrO_2 , HfO и атомарного кислорода O идентифицированы при температуре 2600 К. Определены активности компонентов и избыточные энергии Гиббса в исследуемых бинарных системах. Показано, что в обеих рассматриваемых системах наблюдались значительные отрицательные отклонения от идеального поведения. На рисунках 1–4 представлены результаты изучения термодинамических свойств бинарных систем на основе указанных оксидов.

Концентрационные зависимости активностей Gd_2O_3 и ZrO_2 в системе $Gd_2O_3-ZrO_2$ при температуре 2600 К, полученные впервые в настоящей работе, представлены на рис. 1. В расчетах использовали уравнения Редлиха — Кистера (1, 2):

$$\ln \frac{a_{Gd_2O_3}}{x_{Gd_2O_3}} = x_{ZrO_2}^2 [B + C(4x_{Gd_2O_3} - 1) + D(x_{Gd_2O_3} - x_{ZrO_2})(5x_{Gd_2O_3} - x_{ZrO_2})], \quad (1)$$

где x_i — молярная доля компонента i ; B , C , и D — подгоночные коэффициенты.

$$a_{ZrO_2} = x_{ZrO_2} \exp(x_{Gd_2O_3}^2 [B + C(4x_{Gd_2O_3} - 3) + D(x_{Gd_2O_3} - x_{ZrO_2})(x_{Gd_2O_3} - 5x_{ZrO_2})]), \quad (2)$$

где B , C , и D — те же подгоночные коэффициенты, что и в уравнении (1), удовлетворяющие уравнению Гиббса — Дюгема.

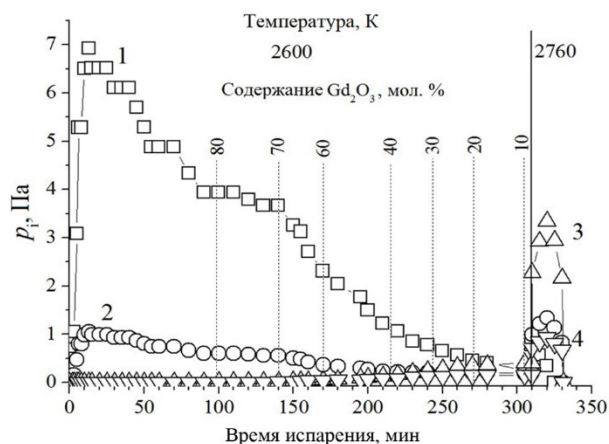


Рис. 1. Парциальные давления паров над системой $Gd_2O_3-ZrO_2$ в зависимости от времени полного испарения при температуре 2600 К:
 1 — GdO (\square); 2 — O (\circ);
 3 — ZrO (Δ); 4 — ZrO_2 (\blacktriangledown) [6]

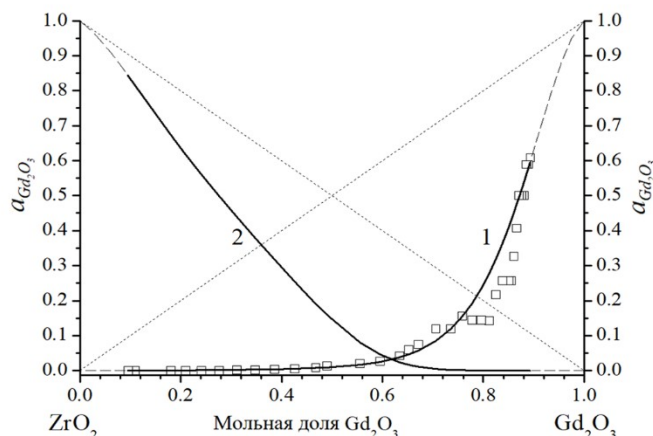


Рис. 2. Активности оксидов гадолия и оксидов циркония в системе $Gd_2O_3-ZrO_2$ при температуре 2600 К:
 1 — Gd_2O_3 (\square); 2 — ZrO_2 . Сплошные линии соответствуют уравнениям Редлиха — Кистера (1) и (2) соответственно. Пунктирные линии соответствуют идеальному поведению системы [6]

Парциальные давления паров GdO , HfO и O в зависимости от времени полного испарения (рис. 3) и активности Gd_2O_3 в конденсированной фазе (рис. 4) были получены с использованием подхода, аналогичного описанному выше в случае системы $Gd_2O_3-ZrO_2$.

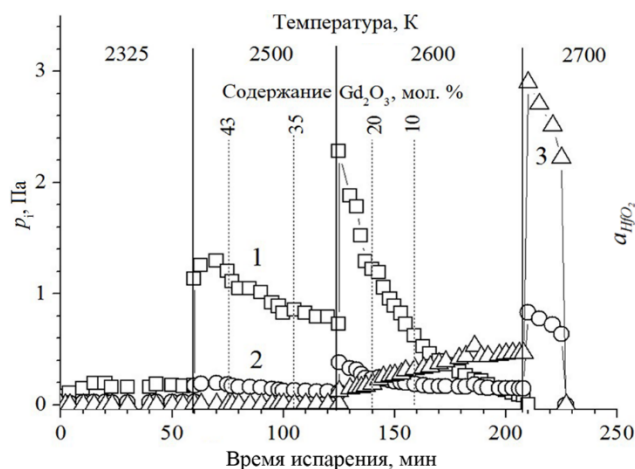


Рис. 3. Парциальные давления пара над системой $Gd_2O_3-HfO_2$ в зависимости от времени полного испарения при температурах 2500, 2600 и 2700 К:
 1 — GdO (\square); 2 — O (\circ); 3 — HfO (Δ) [6]

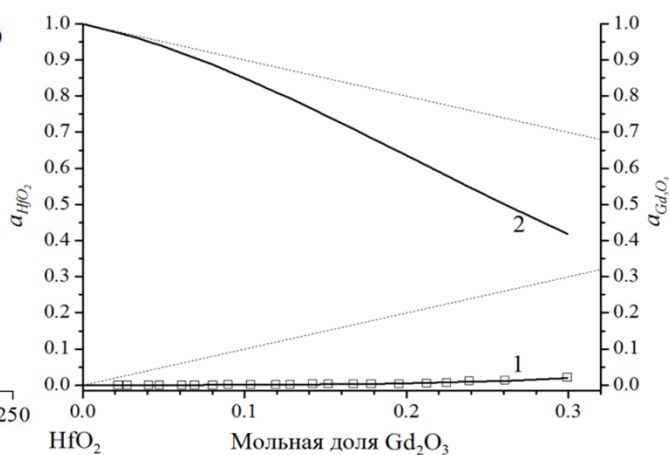


Рис. 4. Активности оксидов гадолия и оксидов гафния в системе $Gd_2O_3-HfO_2$ при температуре 2600 К:
 1 — Gd_2O_3 (\square); 2 — HfO_2 . Сплошные линии соответствуют уравнениям Редлиха — Кистера (3) и (4) соответственно. Пунктирные линии соответствуют идеальному поведению системы [6]

Концентрационные зависимости активностей Gd_2O_3 и HfO_2 в системе $Gd_2O_3-HfO_2$, полученные по формулам (3) и (4), представлены на рис. 4.

$$a_{Gd_2O_3} = x_{Gd_2O_3} \exp(-5.76x_{HfO_2}^2), \quad (3)$$

$$a_{HfO_2} = x_{HfO_2} \exp(-5.76x_{Gd_2O_3}^2). \quad (4)$$

Таким образом, методом высокотемпературной эффузионной масс-спектрометрии Кнудсена исследованы состав паров и парциальные давления паров над образцами в системах $Gd_2O_3-ZrO_2$ и $Gd_2O_3-HfO_2$. Пары GdO , ZrO , ZrO_2 , HfO и O идентифицированы при температуре 2600 К. Определены активности компонентов и избыточные энергии Гиббса в исследуемых бинарных системах, причем наблюдались значительные отрицательные отклонения от идеального поведения.

Полученные термодинамические данные рассматривались также с использованием результатов моделирования активностей компонентов на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов (ОРТАР). Оптимизация термодинамических свойств, найденных в бинарных системах $Gd_2O_3-ZrO_2$ и $Gd_2O_3-HfO_2$, продемонстрировала справедливость параметров, полученных ранее в расчетах для систем, содержащих Gd_2O_3 , ZrO_2 и HfO_2 . Показано также разумное согласие оптимизированных и экспериментальных термодинамических данных в рассматриваемых бинарных системах. Проиллюстрирована корреляция концентрационных зависимостей относительного числа связей разного типа при учете второй координационной сферы и избыточных энергий Гиббса в исследованных системах. Таким образом, найденные в настоящей работе надежные подгоночные параметры для описания термодинамического поведения систем $Gd_2O_3-ZrO_2$ и $Gd_2O_3-HfO_2$ в рамках модели ОРТАР могут быть использованы для дальнейшего моделирования термодинамических свойств и фазовых диаграмм многокомпонентных систем, содержащих Gd_2O_3 , ZrO_2 и HfO_2 , с использованием подхода CALPHAD.

Исследование трехкомпонентных систем $Sm_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ и $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$

Перспективным направлением разработки материалов для использования в качестве высокоэффективных теплозащитных покрытий является исследование трехкомпонентных керамических материалов, содержащих оксиды редкоземельных элементов. В настоящей работе были исследованы системы $Sm_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ и $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ [7–9].

Керамика на основе системы $Sm_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ может найти применение для предотвращения деградации различных материалов, подвергающихся воздействию неблагоприятных условий, незаменимых во многих областях промышленности и транспорта, в том числе в атомной энергетике для создания регулирующих стержней в водоохлаждаемых реакторах и для захоронения радиоактивных отходов.

Однако при высоких температурах синтеза и применения этих материалов могут происходить нежелательные фазовые переходы, в том числе селективное испарение летучих компонентов. Это может привести к ухудшению механических свойств огнеупорной керамики, например, из-за изменения химического состава, трещины и деформации материала. Поэтому необходимо иметь достоверную информацию о температурах, начиная с которых начинается испарение компонентов из материала, и о фазовых превращениях при высоких температурах. Помимо непосредственного исследования фазовых равновесий в рассматриваемых системах, их можно рассчитать на основе значений термодинамических свойств компонентов этих систем в рамках подхода CALPHAD. Эта возможность особенно важна для высокотемпературного изучения многокомпонентных систем, в которых экспериментальные исследования фазовых равновесий при высоких температурах значительно затруднены.

Основной целью проведенного исследования [7] являлось изучение термодинамических свойств системы $Sm_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ методом высокотемпературной масс-спектрометрии и сравнение полученных результатов с данными, рассчитанными полуэмпирическими методами. Были рассмотрены семнадцать образцов, что позволило изучить широкий диапазон концентраций и диапазон температур, составляющий 2331–2530 К.

В задачи исследования входило: 1) характеристика химического и фазового составов синтезированных образцов; 2) исследование процессов парообразования и термодинамических свойств при высоких температурах методом высокотемпературной масс-спектрометрии; 3) расчет значений избыточной энергии Гиббса в системе $Sm_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ различными полуэмпирическими методами; 4) оптимизация значений термодинамических свойств в системе $Sm_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ на основе ОРТАР.

Показано, что при температурах менее 2500 К основными парами над керамикой на основе системы $Sm_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ являются SmO , Sm и O , соответствующие составу паров над чистым Sm_2O_3 .

Определены парциальные давления паров SmO , Sm и O над образцами и активности Sm_2O_3 в интервале температур 2319–2530 К. Это позволило определить значения избыточной энергии Гиббса. Для сравнения: избыточные энергии Гиббса в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ также были рассчитаны полуэмпирическими методами Колера, Туа, Редлиха — Кистера и Уилсона и оптимизированы с помощью статистической термодинамической обобщенной решеточной теории связанных растворов.

Совпадение экспериментальных данных, полученных разными методами, показало отклонения значений избыточной энергии Гиббса (ΔG^E) в пределах 1,0 кДж/моль, или 6 %. ΔG^E в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, рассчитанная полуэмпирическими методами Колера, Туа, Редлиха — Кистера и Вильсона по данным в соответствующих бинарных системах при температуре 2423 К, оказалась ниже экспериментальных результатов, что указывает на невозможность рассчитать этими полуэмпирическими методами значения ΔG^E в исследуемой системе с относительным отклонением менее 20 % при мольной доле Sm_2O_3 более чем 0,27. Показано, что методы Туа и Вильсона можно использовать только для оценки значений ΔG^E в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ при температуре 2423 К при мольной доле Sm_2O_3 ниже и выше 0,32 при средних отклонениях 1,6 кДж/моль (10 %) и 8,3 кДж/моль (42 %) соответственно. Экспериментальные данные по активности Sm_2O_3 также были оптимизированы с использованием обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов для получения взаимосогласованного описания термодинамических свойств в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ при высоких температурах и для выявления причин отрицательных отклонений от идеальности.

В продолжение изучения потенциальных возможностей разработки высокоэффективных теплозащитных покрытий на основе трехкомпонентных керамических материалов, содержащих оксиды редкоземельных элементов, проведено исследование влияния компонентов на изменение теплофизических свойств керамики на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [8, 9]. Материалы с использованием этой системы перспективны для широкого круга высокотемпературных технологических применений, например, для получения термобарьерных покрытий в авиационной и космической промышленности, перспективных материалов в атомной энергетике.

Следует отметить, что теплозащитные покрытия используются в энергетической промышленности как наиболее эффективное средство защиты рабочих газотурбинных двигателей от воздействия высокотемпературных продуктов сгорания топлива, позволяющее предотвратить прямое действие газовых потоков на поверхность охлаждаемых рабочих лопаток.

По итогам проведенного исследования [8] можно заключить, что оксиды гадолиния и гафния стабилизируют термический коэффициент линейного расширения образцов керамики в изученной трехкомпонентной системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$. При равном содержании оксидов гадолиния и гафния (от 10 до 15 мол. %) и содержании оксида циркония не менее 70 мол. % термический коэффициент линейного расширения керамических материалов системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ может достигать $\alpha_L = 10,5 \cdot 10^{-6}$ при колебании значений на уровне $\Delta\alpha_L = 3,0 \cdot 10^{-6}$ и приемлемых значениях коэффициента теплопроводности, равных 0,98–1,35 Вт/(м·К).

Совокупная оценка колебаний термического коэффициента теплопроводности позволяет рекомендовать для дальнейшего изучения образцы, содержащие в мол. %: 10 % Gd_2O_3 — 80 % ZrO_2 — 10 % HfO_2 , 15 % Gd_2O_3 — 70 % ZrO_2 — 15 % HfO_2 , и 15 % Gd_2O_3 — 15 % ZrO_2 — 70 % HfO_2 .

Экспериментальные исследования керамики на основе этой системы масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена дают такую ценную информацию, как состав паров над образцами, и позволяют вывести термодинамические функции [9]. В ходе исследования были синтезированы и проанализированы рентгенофлуоресцентным и дифракционным методами образцы керамики системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$. Процессы испарения и парциальные давления паров над образцами были получены высокотемпературным масс-спектрометрическим методом с использованием метода сравнения ионных токов. Полученные термодинамические функции исследуемой системы были оптимизированы в рамках подхода ОРТАР.

В результате выполненного исследования при температуре 2600 К над образцами были обнаружены молекулярные формы пара GdO , ZrO , ZrO_2 , HfO и O , но только для молекулярных форм пара GdO и ZrO были получены экспериментальные данные по соответствующим парциальным давлениям. Для всех керамических образцов в рассматриваемой системе были найдены значения активности Gd_2O_3 . На этой экспериментальной основе было выполнено моделирование термодинамических свойств

исследуемой системы в рамках подхода ОПТАР. Это позволило оценить активности Gd_2O_3 , ZrO_2 и HfO_2 в рассматриваемой системе и аппроксимировать зависимости избыточной энергии Гиббса от состава.

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы. Система Gd_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 при температуре 2600 К характеризуется отрицательными отклонениями термодинамических свойств от идеального поведения. Согласованность полученных результатов моделирования свидетельствует о корректности полученных энергетических параметров модели решетки, найденных ранее при расчетах гафнийсодержащих оксидных систем, что может быть использовано при дальнейшем моделировании многокомпонентных систем, содержащих оксиды гафния и редкоземельных элементов.

Исследование четырехкомпонентных систем на основе HfO_2

Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена впервые проведено комплексное исследование четырехкомпонентных систем La_2O_3 - Sm_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 и La_2O_3 - Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 [10]. Изучены состав пара над образцами керамики на основе этих систем, скорости испарения образцов, а также термодинамические свойства компонентов при температуре 2330 К. Полученные значения активностей оксидов лантаноидов свидетельствовали об отрицательных отклонениях от идеальности в рассматриваемых системах. Найденные экспериментально величины активностей оксидов лантаноидов сопоставлены с результатами расчёта полученных значений по данным для соответствующих бинарных систем полуэмпирическими методами Колера, Редлиха — Кистера и Вильсона, а также на основе обобщённой решёточной теории ассоциированных растворов. Установлено, что среди рассмотренных полуэмпирических методов наилучшее соответствие с экспериментальными данными наблюдается при расчёте термодинамических свойств многокомпонентных систем методом Вильсона.

Полученная информация о составе газовой фазы, парциальных давлениях молекулярных форм пара над изученными образцами и скоростях испарения образцов при температуре 2330 К чрезвычайно необходима для дальнейшей разработки технологии синтеза и прогнозирования условий эксплуатации высокотемпературной керамики на основе изученных систем. Эти данные, несомненно, будут востребованы в дальнейшем для разработки материалов высшей огнеупорности.

Необходимо подчеркнуть, что полученная в настоящей работе информация о сопоставлении результатов расчёта активностей оксидов лантаноидов в системах La_2O_3 - Sm_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 и La_2O_3 - Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 по данным о соответствующих бинарных системах полуэмпирическими методами Колера, Редлиха — Кистера и Вильсона, а также на основе подхода ОПТАР с экспериментальными величинами может представлять интерес при дальнейшей разработке национальной базы термодинамических данных и моделей, предназначенной для оптимизации термодинамических свойств и расчета фазовых равновесий в многокомпонентных системах на основе оксидов гафния, циркония и редкоземельных элементов.

На основании изложенного выше выполнен анализ современного состояния научных данных о термодинамических свойствах и процессах испарения систем на основе HfO_2 [8]. Рассмотрены некоторые итоги изучения оксидных систем, содержащих РЗЭ, при температурах до 3000 К методом высокотемпературной масс-спектрометрии, включая процессы испарения и термодинамические свойства, а также проведено обсуждение использования возможностей моделирования в рамках полуэмпирических подходов и статистико-термодинамической теории Баркера.

Возможности и перспективы разработки новых оксидных материалов высшей огнеупорности определяются в значительной степени наличием и достоверностью термодинамической информации о многокомпонентных оксидных системах. Получение термодинамических данных при высоких температурах представляет собой первый этап для разработки новых материалов, в частности, для оценки стабильности физико-химических свойств оксидных систем в экстремальных условиях. Для эффективного использования термодинамической информации в расчётах необходимо привлечение модельных методов экстраполяции, интерполяции и согласования различных экспериментальных данных, полученных для исследуемой системы. Для этой цели наиболее часто применяется подход CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams), являющийся основой проекта THERMOCALC.

Возможности метода высокотемпературной масс-спектрометрии для получения данных о термодинамических свойствах оксидных систем при высоких температурах позволяют в сочетании с данными о фазовых равновесиях получать корректное термодинамическое описание исследуемых

систем. Сочетание масс-спектрометрического анализа состава пара с испарением образцов из эффузионной камеры Кнудсена позволяет идентифицировать состав газовой фазы и определять парциальные давления найденных молекулярных форм пара. Полученная информация даёт возможность, во-первых, проанализировать относительную летучесть компонентов исследуемой системы, а во-вторых, определить потери массы материала в процессе эксплуатации. Температурные и концентрационные зависимости парциальных давлений пара и потерь массы имеют первостепенное технологическое значение как для синтеза керамики высшей огнеупорности, включая методами осаждения из газовой фазы, так и для эксплуатации высокотемпературных материалов в экстремальных условиях.

В последние годы были изучены состав пара, температурные зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара и термодинамические свойства парообразования следующих индивидуальных оксидов РЗЭ: Y_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 . В частности, необходимо отметить результаты исследования высокотемпературного поведения Sm_2O_3 , поскольку ранее в литературе отсутствовали данные о составе и парциальных давлениях пара над Sm_2O_3 в широком температурном интервале.

При сопоставлении величин избыточных энергий Гиббса при температуре 2373 К в системах на основе оксидов гафния и РЗЭ: $La_2O_3-HfO_2$, $Nd_2O_3-HfO_2$, $Sm_2O_3-HfO_2$, $Gd_2O_3-HfO_2$ — а также в системах на основе оксида иттрия: $La_2O_3-Y_2O_3$, $ZrO_2-Y_2O_3$, $Sm_2O_3-Y_2O_3$, $Gd_2O_3-Y_2O_3$ — сделан вывод о наличии корреляции между электронным строением и оксида лантаноида и степенью отрицательного отклонения от идеального поведения.

Отметим, что впервые была получена информация о процессах испарения и термодинамических свойствах в трёхкомпонентных системах на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов ($La_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$, $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ и $Y_2O_3-ZrO_2-HfO_2$) масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена при высоких температурах. Следует подчеркнуть, что в указанных системах были также впервые получены парциальные давления молекулярных форм пара, скорости испарения образцов, активности компонентов и избыточные энергии Гиббса. В системах $La_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ и $Y_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ были оценены концентрационные изменения в образцах вследствие избирательного испарения компонентов при температурах 2337 и 2660 К соответственно. Аналогично были сопоставлены скорости испарения и изменения содержаний компонентов в образцах при изотермической выдержке в системах $Sm_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$, $Sm_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ и $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$. Показано, что при температуре 2373 К скорости испарения образцов в системах $Sm_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ и $Sm_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ соответствуют друг другу, а наименее летучей системой является $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$, что согласуется с меньшей летучестью Gd_2O_3 по сравнению с Sm_2O_3 .

Среди модельных подходов, применяемых для расчёта термодинамических свойств многокомпонентных систем, следует выделить группу полуэмпирических методов и группу статистико-термодинамических моделей.

Существенным ограничением полуэмпирических методов является отсутствие возможности получить информацию о структуре растворов, для которых проводится расчёт термодинамических свойств, а также невозможность учёта температурной зависимости термодинамических свойств, если они отсутствуют для соответствующих бинарных систем. Статистико-термодинамические подходы, напротив, позволяют не только моделировать термодинамические свойства, но и выявлять связь между физико-химическими характеристиками и структурой. Среди многообразия статистико-термодинамических подходов в наибольшей степени изучена возможность применения теории Баркера (обобщённой решёточной теории ассоциированных растворов) для расчёта термодинамических свойств трёхкомпонентных систем, содержащих оксиды РЗЭ. Следует отметить, что в рамках теории Баркера возможно как проводить оптимизацию термодинамического описания на основе имеющихся экспериментальных данных, так и выполнять расчёт термодинамических величин в твёрдых растворах многокомпонентных систем по соответствующим данным для бинарных систем.

Таким образом, показан несомненный потенциал метода высокотемпературной масс-спектрометрии как уникального метода изучения физико-химических свойств труднолетучих веществ при высоких температурах. Очевидно, что для обработки и дальнейшего использования значительного массива

получаемых указанным методом экспериментальных данных необходимо применение широкого спектра различных модельных подходов, которые позволят выполнять расчёты термодинамических свойств в многокомпонентных системах по данным о соответствующих бинарных, а также получать наборы взаимно согласованных термодинамических величин для исследуемых систем.

Выводы

Анализ современного состояния научного знания показывает необходимость дальнейшего исследования высокотемпературного поведения систем, содержащих редкоземельные элементы, как экспериментальными методами высокотемпературной химии, так и в рамках модельных подходов с целью создания национальной базы данных термодинамических свойств и моделей для прогнозирования физико-химических свойств в оксидных системах и материалах.

Список источников

1. Столярова В. Л. Керамика на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов: испарение и термодинамика // Труды Кольского научного центра. 2015. Т. 5. Специальный выпуск. С. 47–50.
2. Столярова В. Л., Ворожцов В. А., Лопатин С. И. Особенности термодинамического описания систем на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов при высоких температурах // Труды Кольского научного центра. Химия и материаловедение. 2018. Т. 9, № 2. С. 104–107. DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.104-109
3. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A. High temperature behavior of oxide systems containing rare earth elements // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2022. V. 56, N 4. P. 600–608. DOI: 10.1134/S0040579522040170
4. Байбуурин Г. Г., Тимофеева Л. Ф. Способ получения изделий из композиционного материала на основе диоксида гафния. Патент РФ 2176281 от 27.11.2001.
5. Алешин Д. К. Технология получения гафнийсодержащих оксидных систем для поглощающих стержней управления и защиты: автореф. дис. / ФГАОУ ВПО УрФУ. Екатеринбург. 2011. 16 с.
6. Kablov E. N., Shilov A. L., Stolyarova V. L., Karachevtsev F. N., Lopatin S. I., Shugurov S. M., Vorozhtcov V. A. Thermodynamics and vaporization of ceramics based on the $Gd_2O_3-ZrO_2$ and $Gd_2O_3-HfO_2$ systems studied by KEMS // J. Alloys Compd. 2022. V. 908. P. 164575. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.164575
7. Kablov E. N., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., Shugurov S. M., Shilov A. L., Karachevtsev F. N. High temperature mass spectrometric study of the thermodynamic properties in the $Sm_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ system // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2022. V. 36, N 7. P. e9238. DOI: 10.1002/rcm.9238
8. Doronin O. N., Artemenko N. I., Stekhov P. A., Marakhovskiy P. S., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A. Physicochemical properties of $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ ceramics as promising thermal barrier coatings // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67, N 5. P. 732–739. DOI: 10.1134/S0036023622050060 = Доронин О. Н., Артеменко Н. И., Стехов П. А., Мараховский П. С., Столярова В. Л., Ворожцов В. А. Исследование физико-химических свойств керамики на основе системы $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ для разработки перспективных теплозащитных покрытий // Журнал неорганической химии. 2022. V. 67, N 5. P. 653–660. DOI: 10.31857/S0044457X22050063
9. Kablov E. N., Shilov A. L., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Karachevtsev F. N., Lopatin S. I., Shugurov S. M. Mass spectrometric study and modeling of the thermodynamic properties in the $Gd_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ system at high temperatures // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2022. V. 36, N 13. P. e9306. DOI: 10.1002/rcm.9306
10. Ворожцов В. А., Столярова В. Л., Кириллова С. А., Лопатин С. И., Шилов А. Л. Высокотемпературное масс-спектрометрическое исследование и моделирование термодинамических свойств четырехкомпонентных систем на основе оксида гафния // Известия Академии наук. Сер. химическая. 2023. Т. 72, № 1. С. 148–157. ISSN 1026-3500/

References

1. Stolyarova V. L. Keramika na osnove oksidov gafniya i redkozemel'nyh elementov: isparenije i termodinamika [Ceramics Based on Hafnium and Rare Earth Oxides: Evaporation and Thermodynamics]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra* [Transactions of the Kola Science Center], 2015, vol. 5, Special issue, pp. 47–50. (In Russ.).
2. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I. Osobennosti termodinamicheskogo opisaniya sistem na osnove oksidov gafniya i redkozemel'nyh elementov pri vysokih temperaturah [Features of the thermodynamic description of systems based on oxides of hafnium and rare earth elements at high temperatures]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra* [Transactions of the Kola Science Center], 2018, vol. 9, no. 2, pp. 104–107. DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.104-109 (In Russ.).
3. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A. High temperature behavior of oxide systems containing rare earth elements. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2022, vol. 56, no. 4, pp. 600–608. DOI: 10.1134/S0040579522040170

4. Baiburin G. G., Timofeeva L. F. *Sposob polucheniya izdelij iz kompozitsionnogo materiala na osnove dioksida gafniya* [A method for producing products from a composite material based on hafnium dioxide]. Patent Rossijskoj Federacii [Patent of the Russian Federation] 2176281 dated 27.11.2001. (In Russ.).
5. Aleshin D. K. *Tekhnologiya polucheniya gafnijsoderzhashchih oksidnyh sistem dlya pogloshchayushchih sterzhnej upravleniya i zashchity* [Technology for obtaining hafnium-containing oxide systems for absorbing control and protection rods]. Avtoreferat kandidatskoj dissertacii [Candidate's abstract. diss.]. FGAOU VPO UrFU. Ekaterinburg, 2011, 16 p. (In Russ.).
6. Kablov E. N., Shilov A. L., Stolyarova V. L., Karachevtsev F. N., Lopatin S. I., Shugurov S. M., Vorozhtcov V. A. Thermodynamics and vaporization of ceramics based on the Gd_2O_3 - ZrO_2 and Gd_2O_3 - HfO_2 systems studied by KEMS. *J. Alloys Compd.*, 2022, vol. 908, p. 164575. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.164575
7. Kablov E. N., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., Shugurov S. M., Shilov A. L., Karachevtsev F. N. High temperature mass spectrometric study of the thermodynamic properties in the Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 system. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2022, vol. 36, no 7, p. e9238. DOI: 10.1002/rcm.9238
8. Doronin O. N., Artemenko N. I., Stekhov P. A., Marakhovskiy P. S., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A. Physicochemical properties of Gd_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 ceramics as promising thermal barrier coatings. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2022, vol. 67, no 5, pp. 732–739. DOI: 10.1134/S0036023622050060
9. Kablov E. N., Shilov A. L., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Karachevtsev F. N., Lopatin S. I., Shugurov S. M. Mass spectrometric study and modeling of the thermodynamic properties in the Gd_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 system at high temperatures. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2022, vol. 36, no. 13, p. e9306. DOI: 10.1002/rcm.9306
10. Vorozhtcov V. A., Stolyarova V. L., Kirillova S. A., Lopatin S. I., Shilov A. L. Vysokotemperaturnoe masspektrometricheskoe issledovanie i modelirovanie termodinamicheskikh svoystv chetyrekhkomponentnyh sistem na osnove oksida gafniya [High-Temperature Mass Spectrometric Study and Modeling of Thermodynamic Properties of Quaternary Systems Based on Hafnium Oxide]. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya himicheskaya* [Proceedings of the Academy of Sciences. Series chemical], 2023, vol. 72, no. 1, pp.148–157. (In Russ.).

Информация об авторах

В. Л. Столярова — доктор химических наук, профессор;

В. А. Ворожцов — кандидат химических наук, и. о. научного сотрудника;

Т. В. Соколова — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

V. L. Stolyarova — Dr. Sc. (Chemistry), Professor;

V. A. Vorozhtcov — PhD (Chemistry), Acting Researcher;

T. V. Sokolova — PhD (Engineering Sciences), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 03.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 03.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 561.42
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.006

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ РЕЦИКЛИНГА ОТРАБОТАННЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

**Андрей Алексеевич Вошкин¹, Юлия Алексеевна Заходяева², Инна Владимировна Зиновьева³,
Арина Владимировна Кожевникова⁴, Никита Александрович Милевский⁵,
Елена Сергеевна Токарь⁶**

^{1–6}Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук,
Москва, Россия

Автор, ответственный за переписку: Андрей Алексеевич Вошкин, aav@igic.ras.ru

Аннотация

Представлены современные данные по актуальным подходам к синтезу и применению экстракционных систем, отвечающих ключевым требованиям технологий замкнутого цикла. Особое внимание уделено новому типу экстрагентов (растворителей) — глубоким эвтектическим растворителям. Актуальность данного исследования обусловлена необходимостью решения приоритетных задач создания безотходных наукоемких технологий, сочетающих в себе принципы «зеленой» химии с гидрометаллургическими процессами переработки электронных отходов.

Ключевые слова:

жидкостная экстракция, глубокий эвтектический растворитель, двухфазные водные системы, переработка, технологии замкнутого цикла, ионы металлов, электронные отходы

Благодарности:

результаты получены в рамках гранта «Глубокие эвтектические растворители — инструмент создания доступных "зеленых" технологий» Российского научного фонда (№ 20-13-00387).

Для цитирования:

Экстракционные технологии рециклинга отработанных источников тока / А. А. Вошкин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 36–39. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.006

Original article

EXTRACTION TECHNOLOGIES FOR THE RECYCLING OF SPENT POWER SOURCES

**Andrey A. Voshkin¹, Yulia A. Zakhodyaeva², Inna V. Zinov'eva³, Arina V. Kozhevnikova⁴,
Nikita A. Milevskii⁵, Elena S. Tokar⁶**

^{1–6}Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Corresponding author: Andrey A. Voshkin, aav@igic.ras.ru

Abstract

Current data on current approaches to the synthesis and application of extraction systems that meet the key requirements of "green chemistry" are presented. Particular attention is paid to a new type of extractants (solvents) — deep eutectic solvents. The relevance of this research is due to the need to solve the priority tasks of creating waste-free science-intensive technologies that combine the principles of "green" chemistry with hydrometallurgical processes of electronic waste recycling.

Keywords:

liquid extraction, deep eutectic solvent, two-phase aqueous systems, recycling, separation flow chart, metal ions, e-waste

Acknowledgments:

the results were obtained within the framework of the grant "Deep eutectic solvents - a tool for creating affordable "green" technologies" of the Russian Science Foundation (No 20-13-00387).

For citation:

Extraction technologies for the recycling of spent power sources / A. A. Voshkin [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 36–39. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.006

В современном мире в условиях глобальной цифровизации экономики, процессов и услуг резко увеличивается количество эксплуатируемых электронных устройств, что непосредственно ведет к росту объемов отходов, которые, в свою очередь, содержат стратегически важные металлы. Основными электронными отходами являются отработанные химические источники тока. Данное сырье имеет в своем составе большое количество ценных элементов. Помимо их высокой значимости для опережающего

развития наукоемких отраслей промышленности, важным фактором устойчивого социально-экономического развития страны является снижение экологических рисков, которые возникают при накоплении этого вида отходов.

Одной из ключевых проблем в химико-технологических схемах переработки электронных отходов является процесс разделения сложной смеси вышеупомянутых металлов. Особое значение эти процессы имеют для создания новых высокоэффективных технологий замкнутого цикла, обеспечивающих рециклинг стратегически важных металлов, необходимых для создания широкого спектра функциональных материалов.

Существует два типа технологий металлургии для переработки отходов: пирометаллургия с использованием высокотемпературного пиролиза и гидрометаллургия, основанная на химических реакциях в водных растворах. Пирометаллургические методы неизбежно предусматривают высокие энергетические затраты. Кроме того, необходимо использование дорогостоящего оборудования для очистки большого количества вредных газов (токсичных галогенов и летучих органических соединений), образующихся при разложении органического электролита или связующего материала после высокотемпературного обжига, чтобы избежать их выброса в окружающую среду. В связи с этим подавляющее большинство промышленных процессов переработки электронных отходов предусматривает применение гидрометаллургических методов: выщелачивания, осаждение, жидкостной экстракции и др. Для проведения процесса выщелачивания исследователями уже предложены современные экологичные методы с применением гидрофильных глубоких эвтектических растворителей (DES). Их особенностями являются простота приготовления, дешевизна, возможность синтеза из растительного сырья, селективность, а также зачастую большая эффективность, чем у растворов минеральных кислот. Но необходимость выделения и очистки индивидуальных компонентов из растворов выщелачивания является не менее важной задачей, для решения которой чаще всего применяют экстракцию.

Жидкостная экстракция является одним из наиболее доступных, универсальных и эффективных методов извлечения, разделения и очистки металлов. Преимуществами данного процесса являются простота, дешевизна и высокая производительность. Однако очевидны и недостатки классических экстракционных систем — токсичность и пожароопасность. Сложность задач разделения и важность соблюдения требований экологической безопасности диктуют необходимость разработки новых гетерогенных систем жидкость — жидкость.

За последние годы предложен ряд экстракционных систем, которые могут заменить классические для жидкостной экстракции органические растворители (керосин, гексан, толуол и т. п.). Однако поиск и изучение новых более эффективных и селективных экстрагентов до сих пор является важным предметом исследований в области экстракции. Сравнительно новыми классами экстрагентов, отвечающими всем современным требованиям, стали гетерогенные системы на основе водорастворимых полимеров и гидрофобные глубокие эвтектические растворители (HDES). Преимуществами первых являются нетоксичность, негорючесть и биоразлагаемость. Вторые же представляют собой системы, образованные из эвтектической смеси кислот Льюиса или оснований Бренстеда, которые содержат различные анионные и (или) катионные формы. Один компонент такой смеси выступает донором водородной связи, другой — акцептором, в результате чего они дают эвтектику с температурой плавления значительно более низкой, чем температура плавления любого из отдельных компонентов.

Гидрофобные глубокие эвтектические растворители, сохраняя все преимущества гидрофильных DES, являются устойчивыми к действию водных сред. Они формируют отдельную фазу при контакте с водой, при этом HDES сохраняют свои физические и химические свойства, не загрязняя водную фазу. Совокупность этих и других преимуществ HDES делает их одним из самых перспективных экстрагентов, выгодно отличающимся от ионных жидкостей и классических экстрагентов. Простота приготовления, зачастую дешевизна и доступность, а также большой выбор реагентов с подходящими свойствами являются главными преимуществами данных систем. Таким образом, гетерогенные системы на основе водорастворимых полимеров и глубоких эвтектических растворителей благодаря своим, зачастую уникальным, физико-химическим свойствам обеспечивают новые степени свободы в управлении селективностью экстракционного разделения.

В докладе будут представлены современные данные по актуальным подходам к синтезу и применению перспективных экстракционных систем, отвечающих ключевым требованиям технологий замкнутого цикла [1–12]. Особое внимание будет уделено новому типу экстрагентов (растворителей) — глубоким эвтектическим растворителям.

Список источников

1. Kozhevnikova, A. V., Zinov'eva, I. V., Zakhodyaeva, Y. A., Baranovskaya, V. B. Voshkin, A. A. Application of Hydrophobic Deep Eutectic Solvents in Extraction of Metals from Real Solutions Obtained by Leaching Cathodes from End-of-Life Li-Ion Batteries // *Processes*. 2022. V. 10, № 12. P. 2671.
2. Milevskii N. A., Zinov'eva I. V., Zakhodyaeva Yu. A., Voshkin A. A. Separation of Li(I), Co(II), Ni(II), Mn(II), and Fe(III) from hydrochloric acid solution using a menthol-based hydrophobic deep eutectic solvent // *Hydrometallurgy*. 2021. V. 207, № 3–4. P. 105777.
3. Федорова М. И., Заходяева Ю. А., Баранчиков А. Е., Кренев В. А., Вошкин А.А. Экстракционная переработка Fe, Ni-содержащих элементов Ni-MH аккумуляторов // *Журнал неорганической химии*. 2021. V. 66, № 2. P. 274–281.
4. Милевский Н. А., Зиновьева И. В., Заходяева Ю. А., Вошкин А. А. Экстракционное разделение пары Co/Ni с помощью глубокого эвтектического растворителя Aliquat 336/тимол // *Теоретические основы химической технологии*. 2022. V. 56, № 1. P. 45–52.
5. Зиновьева И. В., Кожевникова А. В., Милевский Н. А., Заходяева Ю. А., Вошкин А. А. Экстракция Cu(II), Ni(II) и Al(III) глубинным эвтектическим растворителем Д2ЭГФК/ментол // *Теоретические основы химической технологии*. 2022. V. 56, № 2. P. 221–229.
6. Зиновьева И. В., Кожевникова А. В., Милевский Н. А., Заходяева Ю. А., Вошкин А. А. Жидкостно-жидкостное равновесие и экстракционная способность системы ППП 425–NaNO₃–H₂O // *Теоретические основы химической технологии*. 2022. V. 56, № 4. P. 417–424.
7. Кожевникова А. В., Милевский Н. А., Зиновьева И. В., Заходяева Ю. А., Вошкин А. А. Технологическая схема обработки литий-марганцевого аккумулятора HDES Aliquat 336/Ментол // *Теоретические основы химической технологии*. 2022. V. 56, № 5. P. 650–654.
8. Федорова М. И., Заходяева Ю. А., Зиновьева И. В., Вошкин А. А. Извлечение легких редкоземельных элементов из нитратных растворов с использованием полиэтиленгликоля-1500 // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2020. V. 69, № 7. P. 1344–1348.
9. Федорова М. И., Зиновьева И. В., Заходяева Ю. А., Вошкин А. А. Экстракция Fe(III), Zn(II) и Mn(II) в системе с «зеленым» растворителем для тиоцианата триоктилметиламмония // *Теоретические основы химической технологии*. 2020. V. 54, № 2. P. 202–207.
10. Федорова М. И., Заходяева Ю. А., Вошкин А. А. Межфазное распределение Fe(III) и Zn(II) в хлоридных системах с Aliquat 336 в полипропиленгликоле 425 // *Теоретические основы химической технологии*. 2020. T. 54, № 3. С. 304–308.
11. Zakhodyaeva Y. A., Zinov'eva I. V., Tokar E. S., Voshkin A. A. Complex extraction of metals in an aqueous two-phase system based on poly(ethylene oxide) 1500 and sodium nitrate // *Molecules*. 2019. V. 24, № 22. P. 4078.
12. Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A., Izyumova K. V., Solov'eva M. S. Extraction separation of the components of leach liquors of batteries // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2017. V. 51, № 5. P. 883–887.

References

1. Kozhevnikova, A. V., Zinov'eva, I. V., Zakhodyaeva, Y. A., Baranovskaya, V. B. Voshkin, A. A. Application of Hydrophobic Deep Eutectic Solvents in Extraction of Metals from Real Solutions Obtained by Leaching Cathodes from End-of-Life Li-Ion Batteries. *Processes*, 2022, Vol. 10, Iss. 12, p. 2671.
2. Milevskii N. A., Zinov'eva I. V., Zakhodyaeva Yu. A., Voshkin A. A. Separation of Li(I), Co(II), Ni(II), Mn(II), and Fe(III) from hydrochloric acid solution using a menthol-based hydrophobic deep eutectic solvent. *Hydrometallurgy*, 2021, vol. 207, no. 3–4, pp. 105777.
3. Fedorova M. I., Zakhodyaeva Yu. A., Baranchikov A. E., Krenov V. A., Voshkin A. A. Ekstraktsionnaya pererabotka Fe, Ni-soderzhashchikh elementov Ni-MN akkumulyatorov [Extraction processing of Fe, Ni-containing elements of Ni-MH batteries]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [Journal of Inorganic Chemistry], 2021, vol. 66, no. 2, pp. 274–281. (In Russ.).
4. Milevskii N. A., Zinov'eva I. V., Zakhodyaeva Yu. A., Voshkin A. A. Ekstraktsionnoye razdeleniye par Co/Ni s pomoshch'yu glubokogo evtekticheskogo rastvoritelya Aliquat 336/timol [Extraction separation of Co/Ni pair using deep eutectic solvent Aliquat 336/thymo]. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii* [Theoretical Foundations of Chemical Engineering], 2022, vol. 56, no. 1, pp. 45–52. (In Russ.).

- Zinov'eva I. V., Kozhevnikova A. V., Milevskii N. A., Zakhodyaeva Yu. A., Voshkin A. A. Ekstraktsiya Cu(II), Ni(II) i Al(III) glubinnym evteticheskim rastvoritelem D2EGFK/mentol [Extraction of Cu(II), Ni(II) and Al(III) by deep eutectic solvent D2EHPA/menthol]. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii* [Theoretical Foundations of Chemical Engineering], 2022, vol. 56, no. 2, pp. 221–229. (In Russ.).
- Zinov'eva I. V., Kozhevnikova A. V., Milevskii N. A., Zakhodyaeva Yu. A., Voshkin A. A. Zhidkostno-zhidkostnoye ravnesiye i ekstraktsionnaya sposobnost' sistemy PPG 425–NaNO₃–H₂O [Liquid-liquid equilibrium and extraction capacity of the BCP system 425–NaNO₃–H₂O]. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii* [Theoretical Foundations of Chemical Engineering], 2022, vol. 56, no. 4, pp. 417–424. (In Russ.).
- Kozhevnikova A. V., Milevskii N. A., Zinov'eva I. V., Zakhodyaeva Yu. A., Voshkin A. A. Tekhnologicheskaya skhema obrabotki litiy-margantsevevogo akkumulyatora HDES Aliquat 336/Mentol [Technological scheme for the HDES Aliquat 336/Menthol lithium manganese battery processing]. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii* [Theoretical Foundations of Chemical Engineering], 2022, vol. 56, no. 5, pp. 650–654. (In Russ.).
- Fedorova M. I., Zakhodyaeva Yu. A., Zinov'eva I. V., Voshkin A. A. Izvlecheniye legkikh redkozemel'nykh elementov iz nitratnykh rastvorov s ispol'zovaniyem polietilenglikolya-1500 [Extraction of light rare earth elements from nitrate solutions using polyethylene glycol-1500]. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya* [Russian Chemical Bulletin], 2020, vol. 69, no. 7, pp. 1344–1348. (In Russ.).
- Fedorova M. I., Zinov'eva I. V., Zakhodyaeva Yu. A., Voshkin A. A. [Extraction of Fe(III), Zn(II) and Mn(II) in the system with "green" solvent for trioctyl methylammonium thiocyanate]. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii* [Theoretical Foundations of Chemical Engineering], 2020, vol. 54, no. 2, pp. 202–207. (In Russ.).
- Fedorova M. I., Zakhodyaeva Yu. A., Voshkin A. A. Mezhfaznoye nakopleniye Fe(III) i Zn(II) v khlordnykh rastvorakh s Aliquat 336 v polipropilenglikole 425 [Interphase distribution of Fe(III) and Zn(II) in chloride systems with Aliquat 336 in polypropylene glycol 425]. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii* [Theoretical Foundations of Chemical Engineering], 2020, vol. 54, no. 3, pp. 304–308. (In Russ.).
- Zakhodyaeva Y. A., Zinov'eva I. V., Tokar E. S., Voshkin A. A. Complex extraction of metals in an aqueous two-phase system based on poly(ethylene oxide) 1500 and sodium nitrate. *Molecules*, 2019, vol. 24, no. 22, p. 4078.
- Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A., Izyumova K. V., Solov'eva M. S. Extraction separation of the components of leach liquors of batteries. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2017, vol. 51, no. 5, pp. 883–887.

Информация об авторах

А. А. Вошкин — доктор технических наук, член-корреспондент РАН, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией теоретических основ химической технологии, <https://orcid.org/0000-0002-7453-9477>;

Ю. А. Заходяева — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, yz@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5719-2061>;

И. В. Зиновьева — кандидат химических наук, научный сотрудник, iz@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2428-4621>;

А. В. Кожевникова — младший научный сотрудник, ak@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3346-4795>;

Н. А. Милевский — аспирант, mna@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1275-1963>;

Е. С. Токар — аспирант, koltsova@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8899-8295>.

Information about the authors

A. A. Voshkin — Dr. Sc. (Engineering); Corresponding Member, Russian Academy of Sciences, Dep. Dir. for Science, Head of the Laboratory of Theoretical Foundations of Chemical Engineering IGIC RAS, <https://orcid.org/0000-0002-7453-9477>;

Yu. A. Zakhodyaeva — PhD (Chemistry), Senior Researcher, yz@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5719-2061>;

I. V. Zinov'eva — PhD (Chemistry), Researcher, iz@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2428-4621>;

A. V. Kozhevnikova — Junior Researcher, ak@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3346-4795>;

N. A. Milevskii — Graduate Student, mna@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1275-1963>;

E. S. Tokar — Graduate Student, koltsova@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8899-8295>.

Статья поступила в редакцию 28.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 28.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 539.24:539.42:620.1
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.007

ИЗМЕНЕНИЕ ПРОЧНОСТИ АРМИРОВАННЫХ ПЛАСТИКОВ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ В ОТКРЫТЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Михаил Петрович Лебедев¹, Олег Владимирович Старцев²

¹ *Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, Якутск, Россия*

¹*m.p.lebedev@prez.ysn.ru*

²*startsevov@gmail.com*

Аннотация

Конструктивные элементы, изготовленные из полимерных композиционных материалов (ПКМ), при эксплуатации в климатических условиях теряют прочность и способность к безаварийной безопасной эксплуатации. Показано, что ухудшение прочностных показателей ПКМ в арктических условиях вызвано суточными и сезонными термовлажностными циклами, вызывающими рост внутренних напряжений и образование микротрещин в полимерных матрицах. Для моделирования изменений прочности армированных пластиков необходимы сведения о формирующемся градиенте показателей по толщине образцов.

Ключевые слова:

полимерные композиционные материалы, старение, прочность, внутренние напряжения, моделирование

Для цитирования:

Лебедев М. П., Старцев О. В. Изменение прочности армированных пластиков при длительной эксплуатации в открытых климатических условиях // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 40–45. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.007

Original article

CHANGES IN THE STRENGTH OF REINFORCED PLASTICS FOR LONG-TERM OPERATION IN OPEN CLIMATIC CONDITIONS

Mikhail P. Lebedev¹, Oleg V. Startsev²

^{1, 2}*Yakut Scientific Centre, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Yakutsk, Russia*

¹*m.p.lebedev@prez.ysn.ru*

²*startsevov@gmail.com*

Abstract

Structural elements made of polymer composite materials (PCM) during operation in climatic conditions lose their strength and ability for trouble-free safe operation. It is shown that the deterioration of the strength characteristics of PCM in arctic conditions is caused by daily and seasonal thermal and moisture cycles, which cause an increase in internal stresses and the formation of microcracks in polymer matrices. To model changes in the strength of reinforced plastics, information is needed on the emerging gradient of indicators over the thickness of the samples.

Keywords:

polymer composite materials, aging, strength, internal stresses, modeling, long-term operation

For citation:

Lebedev M. P., Startsev O. V. Changes in the strength of reinforced plastics for long-term operation in open climatic conditions // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 40–45. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.007

Введение

Стеклопластики (СП), углепластики (УП), органопластики (ОП) на основе полиэпоксидных и полиэфирных соединений относятся к числу ПКМ, широко использующихся в строительстве и различных отраслях машиностроения. Если эти материалы эксплуатируются в открытых климатических условиях, то для них важен прогноз изменения их свойств, вызванного климатическим старением [1, 2].

Такой прогноз обычно выполняется на основе результатов ускоренных лабораторных испытаний [3, 4], однако применяемые имитационные методы не обеспечивают полной эквивалентности внешних воздействий. Для получения объективной информации исследователи вынуждены проверять показатели

материалов после длительной выдержки в открытых климатических условиях [5]. Натурное экспонирование ПКМ из-за его высокой стоимости и трудоемкости обычно не превышает 1–3 лет [2, 5], что позволяет выявлять лишь особенности начальных стадий старения [6]. Поэтому наибольшую ценность представляют сведения о состоянии материалов после продолжительного (10 и более лет) пребывания в открытых климатических условиях [7–12]. Благодаря таким длительным испытаниям удается определить роль отдельных климатических факторов, закономерности воздействия типовых климатических зон, соотношение обратимых и необратимых изменений показателей, влияние состава, структуры армирования и режимов отверждения на климатическую стойкость ПКМ, выявить эффекты синергизма, сформировать экспериментальную основу для достоверного моделирования и прогнозирования свойств.

При анализе изменения механических показателей более 3 000 наборов ПКМ, экспонированных в различных климатических районах земного шара, выявлен большой разброс показателей, затрудняющих систематизацию сведений о закономерностях климатического старения материалов и сущности физико-химических превращений в полимерных матрицах этих композитов при воздействии доминирующих климатических факторов [5]. В работах [6, 13] рассмотрены причины противоречивых результатов, связанные с неконтролируемым влажностью экспонированных образцов и методическими недостатками при выполнении механических измерений. Другие причины, связанные с масштабным фактором и неоднородностью старения, обычно не принимаются во внимание в практике климатических испытаний ПКМ.

Целью данной работы является обоснование наиболее важных методических требований, повышающих достоверность и информационную ценность результатов длительных климатических испытаний ПКМ.

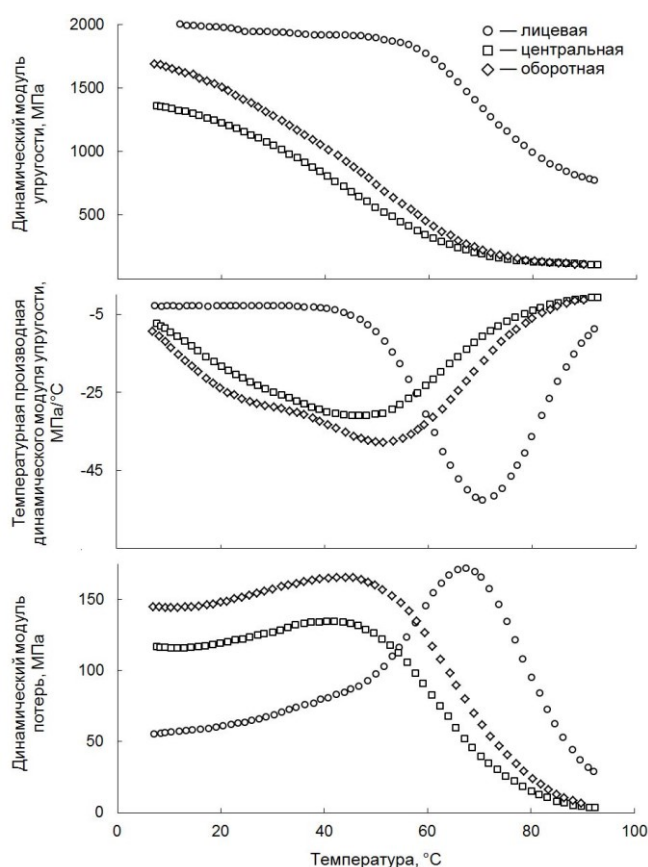
Проблема гетерогенности климатического старения

Агрессивные климатические факторы воздействуют, главным образом, на поверхностный слой экспонируемых образцов толщиной до 100–200 мкм [14]. Формирующийся градиент показателей по толщине образцов существенно усложняет моделирование климатической стойкости полимеров и ПКМ, так как по результатам измерений любого прочностного показателя R материала выбранной толщины на различных этапах старения невозможно с достаточной надежностью предсказать значение этого показателя для образцов другой толщины. Типичный пример показан на рисунке [14]. После одного года экспонирования в открытых климатических условиях свойства поверхностного слоя эпоксидного полимера, облученного Солнцем, резко отличаются от внутренних слоев. В данном примере УФ активирует доотверждение в поверхностном слое и является причиной увеличения температуры стеклования от 58 до 74 °С.

Для приведенного примера методом ИК-спектроскопии определено, что в поверхностном лицевом слое (обращенном к Солнцу) экспонированных образцов снижается интенсивность полос при волновых числах 920, 1035, 1249 см^{-1} . Эффект объясняется раскрытием эпоксидных колец и доотверждением полимера в поверхностном слое под воздействием прямого солнечного облучения. Доотверждение сопровождается накоплением карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$ в этом слое. Это доказано увеличением интенсивности полосы поглощения с волновым числом 1 715 см^{-1} , вызванным наличием карбонильных групп в алифатических альдегидах.

Предел прочности при растяжении σ_t после 12 месяцев климатического воздействия уменьшился от 54 ± 2 до 23 ± 1 МПа, то есть на 56–62 %. Такое значительное падение прочности невозможно объяснить накоплением повреждений в поверхностном слое толщиной < 200 мкм даже при его нулевой прочности. После удаления 200 мкм слоя с лицевой и оборотной поверхностей состаренных образцов с помощью аккуратного шлифования и полирования величина σ_t становится равной 52 ± 2 МПа, то есть восстанавливается до исходного значения [14].

Представленный пример актуализирует общую проблему: неравномерность старения сопровождается формированием существенного градиента прочности и других показателей полимеров и ПКМ. Возникновение градиентов прочности по толщине необходимо учитывать при моделировании изменения прочности ПКМ при эксплуатации в климатических условиях.



Температурные зависимости динамического модуля упругости (вверху), температурной производной динамического модуля упругости (в середине), динамического модуля потерь (внизу) эпоксидного полимера ЭД-20 после 12 месяцев экспонирования в условиях умеренно теплого климата [14]

Аномально активное воздействие холодного климата на свойства ПКМ

Если образцы ПКМ экспонируются в различных климатических условиях, то после пребывания в холодном климате наиболее вероятны самые высокие значения относительных показателей сохраняемости $k_R = (R_t/R_0)$, где R_t — пределы прочности и модули упругости при растяжении (σ_b, E_t), сжатии ($\underline{\sigma}_c, E_c$), изгибе (σ_b, E_b), межслойном сдвиге (τ, G), измеренные после различных сроков экспонирования; R_0 — исходные значения соответствующих показателей [1]. Например, в работе [10] сравнивались величины σ_t и τ трех пултрузионных винилэфировых углепластиков после 11 лет экспонирования в субарктическом, умеренном, субтропическом и горном климате. Показатель τ уменьшился на 14 % после действия умеренного климата и на 32 % после действия субтропиков. Аналогично показатель σ_t снизился соответственно на 15 и 28 %.

Однако нередко эта закономерность нарушается. В работах [1, 8] приведены примеры аномально активного влияния холодного климата, показывающие, что после экспонирования ПКМ в Якутске или на Аляске показатели R_t уменьшились значительно (на 10–15 % и более), чем после аналогичного экспонирования в условиях более теплых регионов.

Изменение показателей k_R экстраполируется функцией, зависящей от факторов внешней среды и характеристик материала:

$$k_R = f[T(t), \varphi(t), Q(t), q(t), H(t), V(t), W(t), \beta_i(t)], \quad (1)$$

где T — температура воздуха; φ — относительная влажность воздуха; Q — плотность потока суммарной солнечной радиации; q — плотность потока ультрафиолетовой компоненты солнечной радиации; H — количество осадков; V — скорость ветра; W — направление ветра; β_i — характеристики материала (состав, схема армирования); t — продолжительность климатического воздействия.

Вклад от воздействия каждого из указанных в функции f факторов зависит как от типа климата, так и от индивидуальных особенностей ПКМ [9] и может влиять на общий баланс физико-химических превращений (пластификацию, набухание, гидролиз, доотверждение полимерных матриц, активируемых влагой, деструкцию под действием солнечной УФ-радиации и кислорода воздуха, структурную релаксацию наполнителя, связующего и границы их раздела, образование, микротрещин на поверхности и в объеме образцов и др. [5–9, 13, 14]), определяющих k_R .

В работах [1, 13, 15] показано, что главной причиной уменьшения k_R ПКМ в регионах с холодным климатом является суточное и сезонное термоциклирование, которое создает скачки внутренних напряжений и формирует микрорастрескивание полимерных матриц ПКМ.

Формирование микротрещин под воздействием внутренних напряжений в ПКМ

Чтобы обосновать изменение показателей R из совокупности факторов в функции (1) выделим те главные причины, которые определяют старение ПКМ в условиях экстремально холодного климата. Анализ, проведенный в [1, 5, 6, 13–14], раскрыл главную особенность влияния холодного климата на свойства ПКМ, которой является возникновение внутренних напряжений, вызванных неодинаковым термическим расширением армирующих волокон и полимерных матриц при понижении температуры и термоциклировании. Эти внутренние напряжения при сезонных и суточных термоциклах [1] вызывают появление микротрещин, их слияние и формирование макроповреждений в объеме связующего или на границе с волокнами. При продолжении термоциклирования остаточная прочность уменьшается.

В работе [15] были изучены механические свойства 6-8-слойных стеклопластиков и углепластиков на основе эпоксидных матриц после охлаждения в камере до -60 °С и циклирования от -60 до $+60$ °С. Такие режимы характерны для климата Якутска [5], особенно с учетом перегрева образцов при освещении Солнцем. После воздействия 150 термоциклов было выявлено существенное понижение σ_t , вызванное действием внутренних напряжений σ_{mL} , которые определяются соотношением:

$$\sigma_{mL} = \frac{V_f E_f E_m (\alpha_f - \alpha_m)}{V_f E_f + V_m E_m} (T - T_o), \quad (2)$$

где E — модуль упругости, V — объем, α — коэффициент линейного термического расширения, T — температура, σ_L — напряжения вдоль волокон, индексы m и f относятся соответственно к полимерной матрице и волокну. По оценкам [1] σ_{mL} в климатических условиях Якутска достигают значений 40–60 МПа для композитов, отвержденных при 190 °С. Такие напряжения, развивающиеся в полимерных матрицах, превышают уровень прочности при межслойном сдвиге, составляющий 20–40 МПа. Поэтому низкая зимняя температура в зоне экстремально холодного климата увеличивает уровень внутренних напряжений и приводит к потере адгезионного взаимодействия на границе полимерная матрица — волокно, способствует формированию новых микротрещин и микродефектов и ухудшает механическую прочность ПКМ.

Дополнительной причиной возрастания σ_{mL} в климатических условиях является термовлажностное циклирование. Для ПКМ с гидрофильными связующими и/или волокнами зависимость их механических свойств от влагосодержания объясняется эффектами пластификации несвязанной влагой, гидролизом и доотверждением химически и физически связанной влагой [6]. При сорбции влаги также происходит набухание полимерных матриц, при котором изменение линейных размеров полимерных матриц пропорционально концентрации поглощенной воды:

$$\epsilon_m^w = \beta_m (w - w_0) = \beta_m \Delta w, \quad (3)$$

где w_0 — начальная концентрация влаги; β_m — коэффициент влажностного расширения.

Набухание полимерных матриц при сорбции влаги создает внутренние напряжения в компонентах ПКМ, величина которых определяется выражениями:

$$\sigma_{mL}^w = \frac{V_f E_f E_m}{V_f E_f + V_m E_m} (\beta_f w_f - \beta_m w_m), \quad (4)$$

$$\sigma_{fL}^w = -\frac{V_m}{V_f} \sigma_{mL}, \quad (5)$$

где σ_L^w — механические напряжения вдоль волокон, обусловленные набуханием, индексы m и f относятся, соответственно, к полимерной матрице и волокну. Скачки влажностных напряжений увеличивают амплитуду внутренних напряжений и повышают вероятность образования микротрещин.

Прямое экспериментальное доказательство такого влияния получено в [1, 5]. Методом акустической эмиссии исследовано влияние низкой температуры на свойства водонасыщенного стеклотекстолита КАСТ-В. Для всех высушенных образцов и водонасыщенных образцов с поверхностными дефектами при понижении температуры среднее квадратичное напряжение и скорость счета сигналов акустической эмиссии остаются в пределах фонового шума. Если вода локализуется в трещине текстолита, то при его охлаждении наблюдается интенсивное акустическое излучение, вызванное локальными повреждениями полимерной матрицы из-за роста внутренних напряжений при переходе воды в лед. Под воздействием УФ-компоненты солнечной радиации даже в холодном климате поверхность материалов подвергается деструкции и микрорастрескиванию за счет увеличения числа источников внутренних напряжений.

Выводы

1. Элементы техники, оборудования и строительных конструкций, изготовленные из ПКМ, в процессе длительной эксплуатации в открытых климатических условиях утрачивают свою работоспособность из-за потери прочности.

2. По мере увеличения продолжительности климатического воздействия под влиянием климатических факторов в поверхностных слоях ПКМ происходит накопление микроповреждений и формируется градиент показателей по толщине, который необходимо учитывать при моделировании старения ПКМ.

3. Главной причиной уменьшения прочности ПКМ в регионах с холодным климатом является суточное и сезонное термоциклирование, которое создает скачки внутренних напряжений и формирует микрорастрескивание полимерных матриц ПКМ.

4. Внутренние напряжения в ПКМ образуются из-за различий модулей упругости и коэффициентов термического расширения полимерных матриц и армирующих наполнителей, а также из-за набухания при сорбции воды.

Список источников

1. Lebedev M. P., Startsev O. V., Kychkin A. K. Development of climatic tests of polymer materials for extreme operating conditions // *Procedia Structural Integrity*. 2019. Vol. 20. pp. 81–86.
2. Service life prediction of polymers and plastics exposed to outdoor weathering / Eds: C. C. White, K. M. White, L. E. Pickett. William Andrew Publ. 2017. 342 p.
3. Accelerated aging of materials and structures: the effects of long-term elevated-temperature exposure. Washington, DC: The National Academies Press, 1996. 65 p.
4. Vodichka R. Accelerated Environmental Testing of Composite Material // DSTO Aeronautical and Maritime Research Lab., Melbourne, Australia, DSTO-TR-0657. 1998. 57 p.
5. Startsev O. V., Lebedev M. P., Kychkin A. K. Aging of basalt plastics in open climatic conditions // *Polymer Science, Series D*. 2022. Vol. 15. pp. 101–109.
6. Kablov E. N., Startsev V. O. Climatic aging of aviation polymer composite materials: II. Development of methods for studying the early stages of aging // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2020. Vol. 2020, No 10. pp. 1088–1094.
7. Dexter H. B. Long-term environmental effects and flight service evaluation of composite materials // Report NASA. 1987. No. NASA TM-89067. 188 p.
8. Baker D. J. Ten-year ground exposure of composite materials used on the bell model 206L helicopter flight service program // NASA Technical Paper 3468, ARL Technical Report 480. Hampton. Virginia. 1994. 54 p.
9. Vapirov Y. M., Krivonos V. V., Startsev O. V. Interpretation of the anomalous change in the properties of carbon-fiber-reinforced plastic KМУ-1U during aging in different climatic regions // *Mechanics of Composite Materials*. 1994. Vol. 30, No. 2. pp. 190–194.
10. Nishizaki I., Sasaki I., Tomiyama T. Outdoor exposure tests of pultruded CFRP plates // Proc. of the 6th International Conference on FRP Composites in Civil Engineering (CICE 2012), Rome, Italy, 13–15 June, 2012. Paper 11-096. pp. 1–8.
11. Sasaki I., Nishizaki I., Tensile load relaxation of FRP cable system during long-term exposure tests // Proc. of the 6th International Conference on FRP Composites in Civil Engineering (CICE2012), Rome, Italy, 13–15 June, 2012. Paper 11-691. pp. 1–8.
12. Nishizaki I., Sakurada H., Tomiyama T. Durability of pultruded GFRP through ten-year outdoor exposure test // *Polymers*. 2015. Vol. 7, No. 12. pp. 2494–2503.
13. Kablov E. N., Startsev V. O. Climatic aging of aviation polymer composite materials: I. Influence of significant factors // *Russian metallurgy (Metally)*. 2020. Vol. 2020, No 4. pp. 364–372.

14. Startsev V. O., Molokov M. V., Lebedev M. P., Nizin D. R. The gradient of dynamic mechanical characteristics across the thickness of epoxy polymers during environmental exposure // *Polymer Science. Series D*. 2019. Vol. 12, No. 4. pp. 381–391.
15. Dutta P. K. Structural fiber composite materials for cold regions // *J. Cold Reg. Eng.* 1988. Vol. 2, No. 3. pp. 124–134.

References

1. Lebedev M. P., Startsev O. V., Kychkin A. K. Development of climatic tests of polymer materials for extreme operating conditions. *Procedia Structural Integrity*, 2019, Vol. 20, pp. 81–86.
2. *Service life prediction of polymers and plastics exposed to outdoor weathering* / Eds: C. C. White, K. M. White, L. E. Pickett. William Andrew Publ., 2017, 342 p.
3. *Accelerated aging of materials and structures: the effects of long-term elevated-temperature exposure*. Washington, DC: The National Academies Press, 1996, 65 p.
4. Vodichka R. *Accelerated Environmental Testing of Composite Material*. DSTO Aeronautical and Maritime Research Lab., Melbourne, Australia, DSTO-TR-0657. 1998. 57 p.
5. Startsev O. V., Lebedev M. P., Kychkin A. K. Aging of basalt plastics in open climatic conditions. *Polymer Science, Series D*, 2022, Vol. 15, pp. 101–109.
6. Kablov E. N., Startsev V. O. Climatic aging of aviation polymer composite materials: II. Development of methods for studying the early stages of aging. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2020, Vol. 2020, No 10, pp. 1088–1094.
7. Dexter H. B. Long-term environmental effects and flight service evaluation of composite materials. *Report NASA*, 1987, No. NASA TM-89067, 188 p.
8. Baker D. J. Ten-year ground exposure of composite materials used on the bell model 206L helicopter flight service program. *NASA Technical Paper 3468*, ARL Technical Report 480. Hampton. Virginia, 1994, 54 p.
9. Vapirov Y. M., Krivonos V. V., Startsev O. V. Interpretation of the anomalous change in the properties of carbon-fiber-reinforced plastic KMU-1U during aging in different climatic regions. *Mechanics of Composite Materials*, 1994, Vol. 30, No. 2, pp. 190–194.
10. Nishizaki I., Sasaki I., Tomiyama T. Outdoor exposure tests of pultruded CFRP plates. *Proc. of the 6th International Conference on FRP Composites in Civil Engineering (CICE 2012)*, Rome, Italy, 13–15 June, 2012. Paper 11-096, pp. 1–8.
11. Sasaki I., Nishizaki I., Tensile load relaxation of FRP cable system during long-term exposure tests. *Proc. of the 6th International Conference on FRP Composites in Civil Engineering (CICE2012)*, Rome, Italy, 13–15 June, 2012. Paper 11-691, pp. 1–8.
12. Nishizaki I., Sakurada H., Tomiyama T. Durability of pultruded GFRP through ten-year outdoor exposure test. *Polymers*, 2015, Vol. 7, No. 12, pp. 2494–2503.
13. Kablov E. N., Startsev V. O. Climatic aging of aviation polymer composite materials: I. Influence of significant factors. *Russian metallurgy (Metally)*, 2020, Vol. 2020, No 4, pp. 364–372.
14. Startsev V. O., Molokov M. V., Lebedev M. P., Nizin D. R. The gradient of dynamic mechanical characteristics across the thickness of epoxy polymers during environmental exposure. *Polymer Science, Series D*, 2019, Vol. 12, No. 4, pp. 381–391.
15. Dutta P. K. Structural fiber composite materials for cold regions. *J. Cold Reg. Eng.*, 1988, Vol. 2, No. 3, pp. 124–134.

Информация об авторах

М. П. Лебедев — доктор технических наук, член-корреспондент РАН, генеральный директор;

О. В. Старцев — доктор технических наук, профессор.

Information about the authors

M. P. Lebedev — Dr. Sc. (Engineering), Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, General Manager;

O. V. Startsev — Dr. Sc. (Engineering), Professor.

Статья поступила в редакцию 24.11.2022; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 24.11.2022; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 666.266.6.01
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.008

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И РАЗРАБОТКА ПРОЗРАЧНЫХ СИТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ БОРОАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СИСТЕМ

Джулия Рафаеловна Еганян¹, Елена Викторовна Кумкумаджян², Карине Карленовна Галоян³, Лусине Альбертовна Гаспарян⁴, Гоарик Габриеловна Манукян⁵, Николай Бабкенович Князян⁶
^{1–6}Институт общей и неорганической химии имени М. Г. Манвеляна Национальной академии наук Армении, Ереван, Армения

¹julia.yeganyan@gmail.com

²yelena.kumkumajyan53@gmail.com

³kkgaloyan1954@mail.ru

⁴lagasparyan@list.ru

⁵gmanukyan@sci.am, <https://orcid.org/0000-0001-8993-0471>

⁶knigo51@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9500-0588>

Аннотация

Исследованы процессы кристаллизации стекол для получения прозрачных ситаллов на основе фторсодержащих бороалюмосиликатных систем. Определена область составов по разрезу системы $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ — $2(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)5\text{B}_2\text{O}_3$ (содержание $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ — 28,6 мол. %), в которой возможно получение прозрачных ситаллов с требуемыми физико-химическими характеристиками одноступенчатым режимом термообработки стекол.

Ключевые слова:

прозрачные ситаллы, стеклообразование, фазовое разделение, нанокристаллы, микротвердость, термическое расширение, вязкость

Для цитирования:

Исследование процесса фазового разделения и разработка прозрачных ситаллов на основе фторсодержащих бороалюмосиликатных систем / Д. Р. Еганян [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 46–51. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.008

Original article

STUDY OF THE PHASE SEPARATION PROCESS AND DEVELOPMENT OF TRANSPARENT GLASS-CERAMICS BASED ON FLUORINE-CONTAINING BORON-ALUMINOSILICATE SYSTEMS

Julia R. Yeganyan¹, Yelena V. Kumkumajyan², Lusine A. Gasparyan³, Karine K. Galoyan⁴, Goharik G. Manukyan⁵, Nikolay B. Knyazyan⁶

^{1–6}M. G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry off the National Academy of Sciences of Armenia, Yerevan, Republic of Armenia

¹julia.yeganyan@gmail.com

²yelena.kumkumajyan53@gmail.com

³kkgaloyan1954@mail.ru

⁴lagasparyan@list.ru

⁵gmanukyan@sci.am, <https://orcid.org/0000-0001-8993-0471>

⁶knigo51@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9500-0588>

Abstract

The processes of crystallization of glasses to obtain transparent glass-ceramics based on fluorine-containing boron-aluminosilicate systems have been studied. The range of compositions along the section of the $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ — $2(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)5\text{B}_2\text{O}_3$ system ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ content is 28.6 mol. %) is determined in which it is possible to obtain transparent glass-ceramics with the required physicochemical characteristics with single-stage heat treatment of glasses.

Keywords:

transparent glass-ceramics, glass formation, phase separation, nanocrystals, microhardness, thermal expansion, viscosity

For citation:

Study of the phase separation process and development of transparent glass-ceramics based on fluorine-containing boron-aluminosilicate systems / Ju. R. Yeganyan [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 46–51. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.008

Введение

Возможность получения прозрачных ситаллов с низкими значениями термического расширения на основе стекол алюмоборосиликатных систем, содержащих фториды, связывается с их микроликвационной структурой, способствующей получению мелкозернистой ситалловой структуры [1–6].

Особенностью прозрачных ситаллов является близость значений структурных параметров, термических свойств, показателей преломления остаточной прозрачной стеклофазы и наноразмерных кристаллов, выделяющиеся при низкотемпературной термообработке стекла. Такое сочетание свойств стекла и кристалла способствует малому рассеянию и отражению света в стеклокристаллическом материале [7].

Целью данной работы является изучение процессов кристаллизации стекол кордиеритового состава, в которых оксид алюминия Al_2O_3 замещен эквимольным количеством B_2O_3 . Кристаллизация проведена одноступенчатым режимом термообработки стекол в области температур от 500 до 800 °С. Выявлена последовательность и характер кристаллизации стекол, условия фазового разделения, термические свойства стекол и стеклокристаллических материалов системы $(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Результаты

При исследовании процессов стеклообразования установлено, что стекла образуются в области высокого содержания SiO_2 , которая расположена между псевдобинарными системами $(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)\text{-B}_2\text{O}_3$ и $(\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)\text{-SiO}_2$ концентрационного треугольника [8]. Прозрачные стекла в псевдобинарных системах получают при содержании до 38 мол. % $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (для силикатной системы) и до 52 мол. % $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (для боратной системы). Непрерывность и расширение области стеклообразования прозрачных стекол в псевдотройной системе объясняются совместным введением Al_2O_3 , B_2O_3 и MgO , создающих необходимые условия для координационных переходов алюминия и бора. Возможность образования помимо алюминатных комплексов $[\text{AlO}_4]_2\text{-Mg}^{2+}$ в структуре силикатного стекла боратных комплексов $[\text{BO}_4]_2\text{-Mg}^{2+}$ с высокой ионной связью с катионом Mg^{2+} способствует построению боратных, алюминатных и силикатных групп единого пространственного каркаса, увеличивающего область образования стекол при тех же условиях охлаждения расплавов [7, 8]. Для синтеза стеклокристаллических материалов с заданными свойствами исходные стекла были подвергнуты тепловой обработке в области $T_g\text{-}T_f$, определенной методом дифференциально-термического анализа. Кристаллизация стекол проведена в изотермических условиях в течение 120 мин. Исследовалась однократная ступенчатая кристаллизация стекол составов, содержащих (мас. %): MgO — 13,4; Al_2O_3 — 34; SiO_2 — 29,9÷35,1; B_2O_3 — 17,42÷23,04; MgF_2 ; CaF_2 — 1.

На рисунке 1 приведены электронно-микроскопические снимки одноступенчатой тепловой обработки стекол при температурах от 550, 600, 700 и 800 °С.

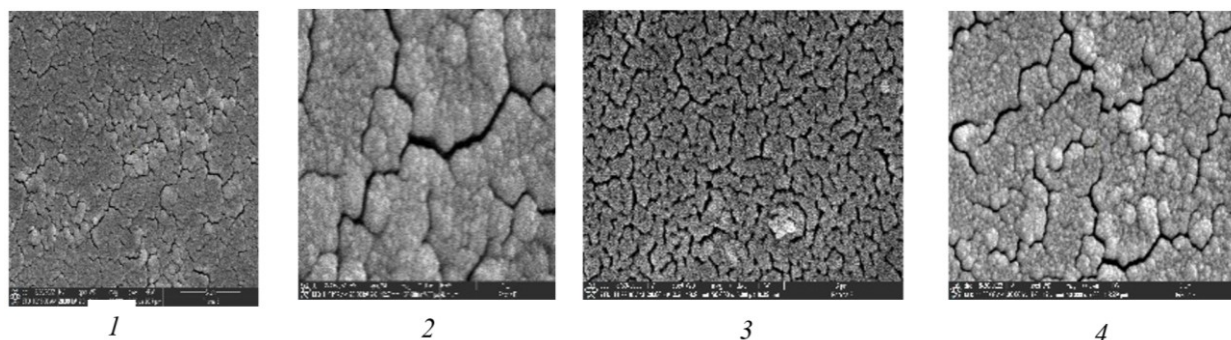


Рис. 1. Микроструктура термообработанных стекол при температурах (°С):
1 — 550; 2 — 600; 3 — 700; 4 — 800 (выдержка 2 ч)

Как видно из представленных микроскопических снимков исследованных стекол, при низкотемпературной термообработке стекла образуются термодинамически выгодные условия для образования большого количества нанокристаллов (см. рис. 1). Размеры кристаллов доходят

от 50–100 нм. Одновременно видно, что на поверхности стекла образуются более развитые кристаллы, которые равномерно распределены по всей площади. Отметим, что на снимках видно образование сферолитов, которые препятствуют дальнейшему росту кристаллов при изученных нами температурах. Структурообразующие группы наноразмерных кристаллов и матричного стекла близки, следовательно, в образовавшейся гетерогенной системе не образуется резкой границы разделения двух фаз. Следовательно, остаточная стеклофаза является непрерывной фазой и предопределяет изменения термических и механических свойств прозрачных ситаллов.

Для получения однородной мелкокристаллической структуры ситалла в стекле необходимо создать высокую концентрацию по объему равномерно распределенных кристаллических зародышей — $(10^{12}–10^{15})/\text{см}^3$. Очевидно, что предкристаллизационное метастабильное фазовое разделение переохлажденного расплава (стекла), которое наблюдается в изученной системе, будет способствовать образованию границ раздела фаз и выделению наноразмерных кристаллов. Равномерность распределения кристаллов, их количество и размеры в стекле зависят от скорости охлаждения расплава и скорости диффузий ионов. При низких температурах высокая вязкость расплава и недостаточно интенсивное перемещение замедляют образование новой кристаллической фазы.

В таблице приведены составы выделившихся кристаллов при термической обработке 600 и 800 °С.

Составы выделившихся кристаллов

Element	Atomic, %	Weight, %
<i>600 °C</i>		
O	41,3	29,9
B	4,8	2,4
Al	18,9	23,1
Si	35,0	44,6
<i>800 °C</i>		
O	66,8	55,3
Mg	4,5	5,7
B	2,4	1,3
Al	9,3	13,0
Si	17,0	24,7

Расчеты состава выделившихся кристаллов, сделанные на основе данных спектрального анализа (см. таблицу), показали, что в основном выделяется муллит в виде твердого раствора, содержащий B_2O_3 и кристаллы высокотемпературного кварца. Полученные данные совпадают с результатами исследований, приведенными на диаграмме состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [9].

Рентгенофазовым анализом закристаллизованных стекол при температурах 1100–1200 °С выявлено образование муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, сапфирина $4\text{MgO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ и шпинели $\text{MgO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Учитывая особенности структур кольцевых силикатов и присутствие бора в продуктах кристаллизации стекол, не исключена возможность вхождения борокислородных групп в каркас алюмосиликатов [10].

Особенности изменения структуры исходного стекла при термической обработке проявляются также на кривой зависимости ТКЛР прозрачного ситалла от температуры изотермической термообработки образцов.

Прямолинейная зависимость ТКЛР ситаллов, полученных в температурном интервале 500–800 °С (рис. 2, а), несмотря на повышение температуры деформации остаточной стеклофазы в ситалле, объясняется образованием структурных мотивов, в которых ионы алюминия замещаются ионами бора.

Изменение микротвердости прозрачных ситаллов при различных температурах обработки имеет особый вид, связанный с уменьшением микротвердости до появления опалесценции в стеклах (850–900 °С) (см. рис. 2, б). Прочность поверхности ситаллов непрерывно возрастает с повышением температуры до ~ 780 °С. Дальнейшее повышение температуры термообработки до 850 °С приводит к понижению значений микротвердости образцов. Далее наблюдается резкое увеличение концентрации кристаллической фазы и глушение стекол. Оптимальную температуру термообработки для получения необходимой структуры ситалла можно определить экстраполяцией кривых микротвердости.

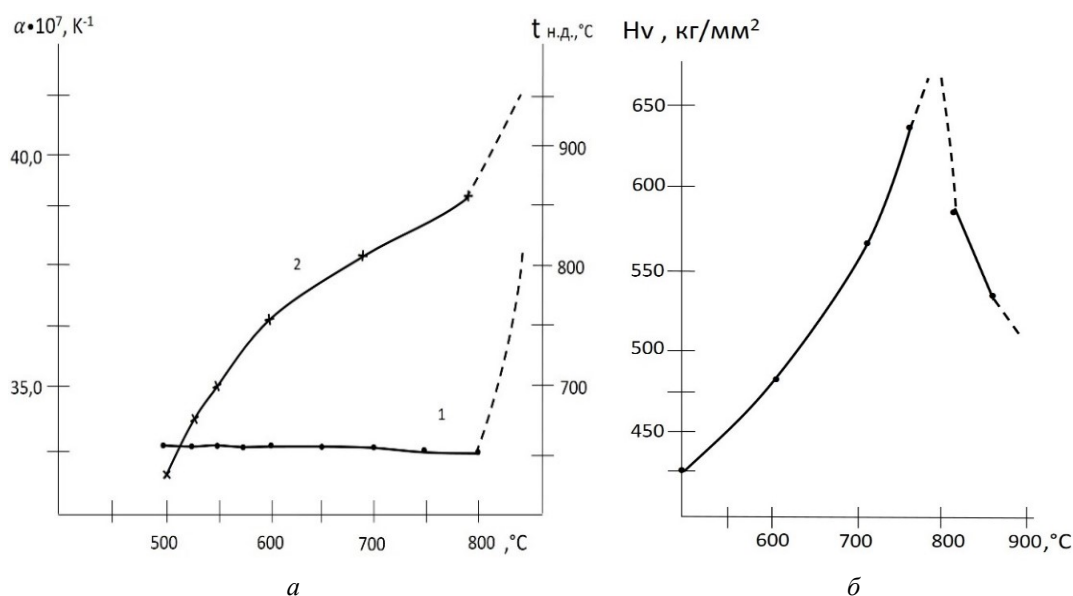


Рис. 2. Зависимость ТКЛР стекол, ситаллов и начала деформации от температуры термообработки (а); зависимость микротвердости ситаллов от температуры термообработки стекла (б)

Процесс зарождения кристаллов в прозрачном ситалле исследован изменением вязкости образцов в статическом режиме термообработки в интервале 550–850 °С в течение 120 мин. Известно, что ход кривой вязкости стеклообразующего расплава от температуры располагается ниже кривой кристаллизующего расплава того же состава. В ряде случаев кристаллизация начинается даже вблизи температуры ликвидуса. На рис. 3 приведены кривые зависимости вязкости от температуры стекла, термообработанного при различных температурах. По характеру вязкого течения термообработанные стекла ведут себя как структурированные расплавы, что проявляется на зависимостях вязкости от температуры замедленным снижением значений вязкости и появлением изгиба кривой в области 650–700 °С,

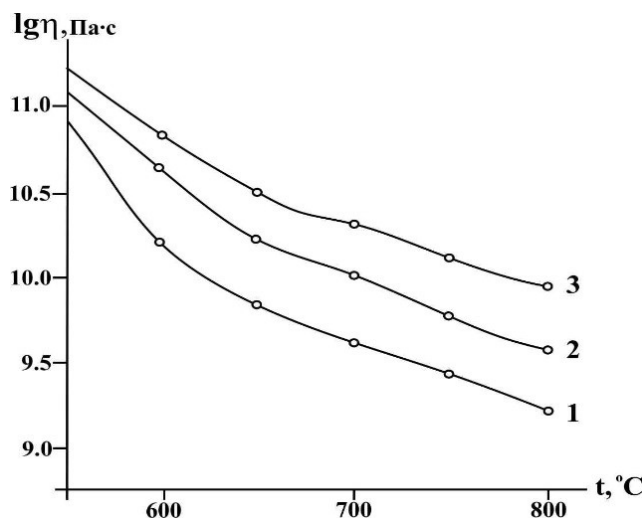


Рис. 3. Зависимость вязкости от температуры стекла, термообработанного: 1 — при 500 °С; 2 — при 600 °С; 3 — при 700 °С

Образование изломов в области размягчения стекол и необычный ход изменения вязкости связываются нами с процессами наноструктурирования исходного стекла и образования гетерогенной системы.

Выводы

Таким образом, управляя процессом кристаллизации магнийсодержащих алюмоборосиликатных стекол нестехиометрического состава с микроликвационной структурой на стадии образования наноразмерных кристаллов и температурно-временными параметрами термообработки, получены прозрачные стеклокристаллические материалы с ТКЛР $(34-40) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ и микротвердостью 600–650 кг/мм².

Список источников

1. Саркисов П. Д., Гращенко Д. В., Орлова Л. А., Уварова Н. Е., Попович Н. В. Современные достижения в области создания высокотемпературных радиопрозрачных материалов // Техника и технология силикатов. 2009. № 1. С. 1–10.
2. Князян Н. Б. Влияние предкристаллизационного фазового разделения алюмосиликатных стекол на свойства прозрачной стеклокерамики // Химия и материаловедение: Труды Кольского научного центра. 2018 (9). Ч. 2. С. 48–53.
3. Мананков А. В., Гасанова Э. Р. Исследование зависимости физико-химических и теплофизических свойств стеклокристаллических материалов от их состава // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2018. Т. 20, № 1. С. 175–186.
4. Меликсетян Л. Е., Кумкумаджян Е. В., Манукян Г. Г., Князян Н. Б. Исследование процесса кристаллизации стекол системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ для синтеза кордиеритовых стекол // Химия и материаловедение: Труды Кольского научного центра. Апатиты. 2015. С. 112–116.
5. Shamsudin Z., Hodzic A., Soutis C., Hand R.J., Hayes S.A., Bond I.P. Characterization of Thermo-mechanical Properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass Ceramic with Different Heat Treatment Temperatures // Journal of Materials Science. 2011. V. 46, № 17. P. 5822–5829.
6. Yeganyan J. R., Knyazyan N. B. Obtaining Nanostructured Materials Based On Segregating Aluminoborosilicate System // Applied Nanotechnology and Nanotoxicology (Ant-2019). III International School-Conference (Sochi, Russia, 11–13 October, 2019). P. 32–34.
7. Yeganyan J. R. Physico-Chemical properties and structural transformations in the synthesis of boroalumosilicate glass-crystal materials // Journal of Chemistry and Chemical Engineering. 2021. № 1. P. 3–8.
8. Еганян Дж. Р., Князян Н. Б., Теплофизические свойства стеклокристаллического материала в зависимости от относительного содержания фаз. // Вестник НПУА. Химические и природоохранные технологии. 2020. № 1. С. 32–42.
9. Mao H., Selleby M., Sundman B. Phase Equilibria and Thermodynamics in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System—Modeling of Mullite and Liquid // J. Am. ceram. soc., 2005. 88 (9). P. 2544–2551.
10. Берри Л., Мейсон Б., Дитрих Р. Минерология. Теоретические основы. описание минералов. Диагностические таблицы. Пер. с англ. М.: Мир, 1987. 592 с.

References

1. Sarkisov P. D., Grashchenkov D. V., Orlova L. A., Uvarova N. E., Popovich N. V. Sovremennyye dostizheniya v oblasti sozdaniya vysokotemperaturnykh radioprozrachnykh materialov [Modern achievements in the field of creating high-temperature radiotransparent materials]. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov* [Journal of Technique and Technology of Silicates], 2009, vol. 16, no. 1, pp. 2–10. (In Russ.).
2. Knyazyan N. B. Vliyaniye predkristallizatsionnogo fazovogo razdeleniya alyumosilikatnykh stekol na svoystva prozrachnoy steklokeramiki. [Influence of pre-crystallization phase separation of aluminosilicate glasses on the properties of transparent glass ceramics]. *Khimiya i materialovedeniye: Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra* [Chemistry and Materials Science: Proceedings of the Kola Science Center], 2018, part 2, pp. 48–53. (In Russ.).
3. Manankov A. V., Gasanova E. R. Issledovanie zavisimosti fiziko-khimicheskikh i teplofizicheskikh svoystv steklokristallicheskh materialov ot ikh sostava [Study of dependence of physicochemical and thermophysical properties of glass-ceramic materials on their composition]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta* [Bulletin of the Tomsk State University of Architecture and Building], 2018, vol. 20, no. 1, pp. 175–186. (In Russ.).
4. Meliksetjan L. E., Kumkumadzhan E. V., Manukjan G. G., Knjazjan N. B. Issledovanie processa kristallizatsii stekol sistemy $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ dlja sinteza kordieritovykh stekol [The investigation of devitrification process of the $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system for the cordierite glass synthesis]. *Himija i materialovedenie: Trudy Kol'skogo nauchnogo centra* [Chemistry and Materials Science: Proceedings of the Kola Science Center]. Apatity, 2015, pp. 112–116. (In Russ.).

5. Shamsudin Z., Hodzic A., Soutis C., Hand R. J., Hayes S. A., Bond I. P. Characterization of Thermo-mechanical Properties of MgO–Al₂O₃–SiO₂ Glass Ceramic with Different Heat Treatment Temperatures. *Journal of Materials Science*, 2011, vol. 46, no. 17, pp. 5822–5829.
6. Yeganyan J. R., Knyazyan N. B. Obtaining Nanostructured Materials Based On Segregating Aluminoborosilicate System. *Applied Nanotechnology and Nanotoxicology (Ant-2019). III International School-Conference* (Sochi, Russia, 11–13 October, 2019), pp. 32–34.
7. Yeganyan J. R. Physico-Chemical properties and structural transformations in the synthesis of boroalumosilicate glass-crystal materials. *Journal of Chemistry and chemical engineering*, 2021, no. 1, pp. 3–8.
8. Eganjan Dzh. P., Knjazjan N. B., Teplofizicheskie svoystva steklokristallicheskogo materiala v zavisimosti ot odnositel'nogo sodержaniya faz [Thermophysical properties of glass crystalline material depending on the relative content of phases]. *Vestnik NPUA. Himicheskie i prirodoohrannye tehnologii* [Proceedings of state engineering university of Armenia, series Chemical and Environmental Technologies], 2020, no. 1, pp. 32–42. (In Russ.).
9. Mao H., Selleby M., Sundman B. Phase Equilibria and Thermodynamics in the Al₂O₃–SiO₂ System—Modeling of Mullite and Liquid. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, 88 (9), pp. 2544–2551.
10. Beri L., Mejson B., Ditrikh R. Mineralogiya: *Teoreticheskie Osnovy. Opisanie Mineralov. Diagnosticheskie tablitsy* [Mineralogy: Theoretical basis. Description of minerals. Diagnostic tables]. Moscow, Mir, 1987, p. 592. (In Russ.).

Информация об авторах

Дж. Р. Еганян — аспирант;

Е. В. Кумкумаджян — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

Л. А. Гаспарян — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

К. К. Галоян — научный сотрудник;

Г. Г. Манукян — кандидат технических наук, ученый секретарь;

Н. Б. Князян — доктор технических наук, заместитель директора по науке.

Information about the authors

Ju. R. Yeganyan — Graduate Student;

E. V. Kumkumajyan — PhD (Chemistry), Senior Researcher;

L. A. Gasparyan — PhD (Engineering), Senior Researcher;

K. K. Galoyan — Researcher;

G. G. Manukyan — PhD (Engineering), Scientific Secretary;

N. B. Knyazyan — Dr. Sc. (Engineering), Deputy Director for science.

Статья поступила в редакцию 17.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 17.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.009

КЕРАМИЧЕСКИЕ РАДИАЦИОННО СТОЙКИЕ СЦИНТИЛЛЯТОРЫ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

**Мария Владимировна Заморянская¹, Ксения Николаевна Орехова², Григорий Андреевич Гусев³,
Софья Михайловна Маслобоева⁴, Азалия Айдаровна Шакирова⁵,
Екатерина Владимировна Дементьева⁶, Борис Евгеньевич Бураков⁷**

*^{1, 2, 3, 5, 6, 7}Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия*

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

Автор, ответственный за переписку: Мария Владимировна Заморянская, zam@mail.ioffe.ru

Аннотация

Объектами исследования являются сложные оксиды $Y_3Al_5O_{12}$, $Gd(Nb,Ta)O_4$, $(Zr,Hf,Y)O_2$, $(Zr,Y)O_2$, активированные трехвалентными редкоземельными ионами Nd^{3+} , Eu^{3+} и Tb^{3+} . Эти материалы являются перспективными сцинтилляторами с высокой радиационной, химической и механической стойкостью. Целью работы являлась разработка керамических радиационно стойких сцинтилляторов на основе оксидов, активированных редкоземельными ионами. Исследование включало: оценку изменения интенсивности и кинетики затухания люминесценции при переходе от монокристалла к керамике; изучение влияния на люминесцентные свойства полной или частичной замены легких элементов на более тяжелые; исследование возможности использования сенсibilизатора для увеличения выхода люминесценции при возбуждении люминесценции электронным пучком средних энергий.

Ключевые слова:

сцинтилляторы, керамика, редкоземельные ионы, катодолуминесценция, рентгеноспектральный микроанализ

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Физико-технического института имени А. Ф. Иоффе Российской академии наук № 0040-2019-0016.

Для цитирования:

Керамические радиационно стойкие сцинтилляторы для регистрации высокоэнергетического излучения / М. В. Заморянская [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т.14, № 1 С. 52–56. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.009

Original article

CERAMIC RADIATION-RESISTANT SCINTILLATORS FOR HIGH-ENERGY RADIATION DETECTION

**Maria V. Zamoryanskaya¹, Kseniia N. Orekhova², Grigorii A. Gusev³, Sofya M. Masloboeva⁴,
Azalia A. Shakirova⁵, Ekaterina V. Dementieva⁶, Boris E. Burakov⁷**

^{1, 2, 3, 5, 6, 7}Ioffe Institute, St. Petersburg, Russia

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

Corresponding author: Maria V. Zamoryanskaya, zam@mail.ioffe.ru

Abstract

Complex oxides of $Y_3Al_5O_{12}$, $Gd(Nb,Ta)O_4$, $(Zr,Hf,Y)O_2$, $(Zr,Y)O_2$, activated with trivalent rare earth ions Nd^{3+} , Eu^{3+} and Tb^{3+} have been studied in terms of their luminescent properties. These materials are promising scintillators with high radiation, chemical, and mechanical stability. The aim of the work was to develop ceramic radiation-resistant scintillators based on oxides activated by rare-earth ions. The study included: an evaluation of changes in the intensity and kinetics of luminescence decay from single crystal samples to ceramics; a study of the complete or partial replacement of light elements by heavier ones effect on the luminescent properties; a study of the possibility of using a sensitizer to increase the luminescence yield when luminescence is excited by an electron beam of medium energies.

Keywords:

scintillators, ceramics, rare earth ions, cathodoluminescence, microprobe analysis

For citation:

Ceramic radiation-resistant scintillators for high-energy radiation detection / M. V. Zamoryanskaya [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 52–56. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.009

Введение

Материалы, преобразующие высокоэнергетическое излучение в оптическое (сцинтилляторы), имеют широкое практическое применение. Они используются для детектирования рентгеновского излучения в медицине (флюорографии), альфа-, бета- и гамма-излучения — в геологии. Таким образом, при работе с радиоактивными материалами они являются важными элементами в научном оборудовании. Основными характеристиками сцинтиллятора являются световыход (доля энергии высокоэнергетического излучения, преобразованная в оптическое излучение) и кинетика затухания люминесценции. При использовании сцинтилляторов в экстремальных условиях (в зонах с высоким радиационным фоном, высокой температурой, в агрессивных средах и т. п.) особое значение имеет радиационная стойкость сцинтиллятора. В связи с этим разработка радиационно стойких сцинтилляторов является актуальной задачей.

Задачами настоящего исследования было: 1) сравнение люминесцентных свойств керамических образцов с монокристаллическими; 2) изучение влияния полной или частичной замены легких элементов на более тяжелые; 3) изучение влияния сенсибилизатора Tb^{3+} на увеличение выхода люминесценции для керамики $(Zr, Y)O_2$, активированной ионами Eu^{3+} .

Результаты

Сравнение люминесцентных свойств керамических и монокристаллических образцов при возбуждении люминесценции электронным пучком

Для сравнения люминесцентных свойств монокристаллов и керамики проводились исследования материалов на основе YAG, активированных трехвалентными ионами неодима. Монокристаллы (SC) были получены методом горизонтально направленной плавки, нанокерамика (NANO) была получена методом низкотемпературного спекания при высоком давлении, микрокерамика (MICRO) была получена методом твердотельного реактивного спекания. Размер зерен керамики был определен методом РЭМ. Состав образцов был проконтролирован методом РСМА. Содержание неодима во всех образцах составляло 0,11–0,15 % ат.

Спектры КЛ были получены при энергии электронного пучка 15 кэВ и поглощенном токе 30 нА. Диаметр электронного пучка составлял 2 мкм. Полученные спектры КЛ приведены на рис. 1.

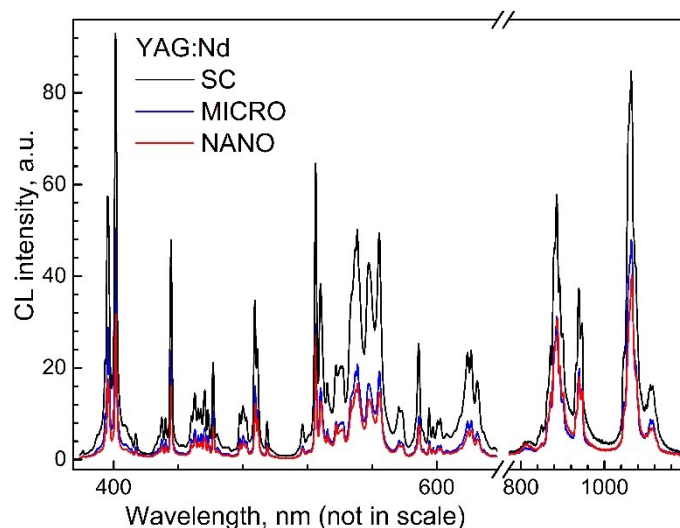


Рис 1. Спектры КЛ образцов на основе $YAG:Nd^{3+}$

Как видно из рис. 1, полосы КЛ керамик в полтора-два раза менее интенсивны по сравнению со спектрами КЛ монокристаллов. Для выяснения причины уменьшения интенсивности КЛ для керамик было проведено исследование кинетики затухания основных полос излучения данных материалов и влияния межзеренных границ на КЛ свойства.

Для решения этой задачи была использована методика вариации энергии электронного пучка, которая основана на возможности увеличивать область генерации КЛ излучения за счет увеличения энергии первичного электронного пучка. У монокристалла имеется только один интерфейс — это его поверхность. Проводя измерения для монокристалла, увеличение энергии электронного пучка для возбуждения КЛ приводит к уменьшению доли приповерхностной области в возбуждаемом объеме. Для керамики увеличение энергии электронного пучка не меняет этого соотношения, в связи с тем что размер зерен существенно меньше, чем область возбуждения КЛ. Важно заметить, что в областях, расположенных вблизи границ раздела, увеличивается доля структурных дефектов, приводящих к увеличению вероятности безызлучательных переходов. Это приводит к тому, что центры люминесценции, расположенные вблизи межзеренных границ, характеризуются более короткой кинетикой затухания, что сопровождается уменьшением интенсивности полос излучения. На рис. 2 показаны соотношения вкладов короткого времени затухания к длинному (основному) в кинетику затухания полос КЛ при различных энергиях электронного пучка.

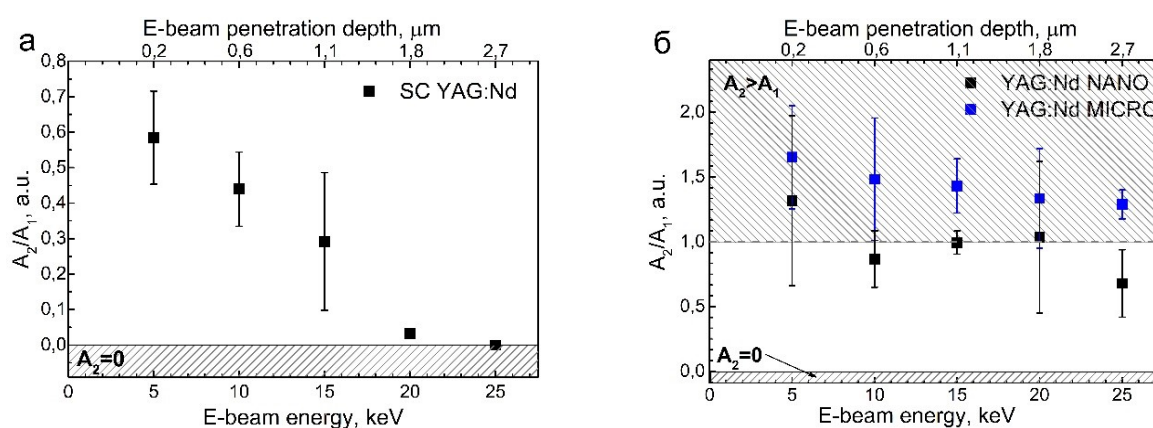


Рис. 2. Зависимость отношения вклада короткой и длинной экспоненты от энергии электронного пучка: *a* — для монокристалла; *b* — для керамики

На основании этих результатов был сделан вывод, что уменьшение интенсивности КЛ и появление короткой составляющей в кинетике затухания КЛ связано с присутствием межзеренных границ в керамиках и ассоциированных с ними дефектов. Полученные результаты объясняют уменьшение интенсивности КЛ и уменьшение времени послесвечения для керамики по сравнению с монокристаллом. Однако, в связи с тем, что производство керамики во много раз дешевле, чем монокристаллов, этот результат не исключает возможности использования керамики в качестве сцинтиллятора для регистрации интенсивных потоков высокоэнергетического излучения [1].

Изучение влияния полной или частичной замены легких элементов на более тяжелые на люминесцентные свойства керамики

Керамика на основе $GdNbO_4$, активированная РЗИ, например, трехвалентным ионом европия или тербия, также является перспективным сцинтиллятором, излучающим в красном или зеленом диапазонах спектра соответственно. Для улучшения сцинтилляционных свойств этих материалов важно увеличить поглощение высокоэнергетического излучения. Поглощение этого излучения тем выше, чем больше средний атомный номер материала. В связи с этим было важно исследовать влияние частичной или полной замены ниобия на тантал.

Для исследования влияния соотношения ниобий / тантал на люминесцентные свойства Eu^{3+} была получена керамика $Gd_{0,94}Eu_{0,06}Nb_yTa_{1-y}O_4$ (где $y = 0; 0,3; 0,9; 1$). Состав всех образцов был проанализирован методом РСМА.

Было установлено, что интенсивности КЛ Eu^{3+} фактически не зависят от соотношения ниобий / тантал, однако тонкая структура полос излучения заметно меняется. Как показали проведенные исследования,

изменения структуры полос излучения связано с увеличением локального поля, действующего на РЗИ, в ряду твердых растворов от GdNbO_4 к GdTaNbO_4 [2]. Исследования кинетики затухания люминесценции также не выявили зависимость от соотношения ниобий / тантал.

Кинетика затухания для всех образцов и переходов хорошо экстраполируется двумя экспонентами. Это также связано с наличием в керамике межзеренных границ. В данном случае это подтверждается тем, что доля более короткой экспоненты коррелирует с уменьшением размера ОКР в керамике.

Аналогичные результаты были получены для керамики $\text{Gd}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$, активированной тербием [3].

Изучение влияния сенсibilизатора Tb^{3+} на увеличение выхода люминесценции для керамики $(\text{Zr}, \text{Y})\text{O}_2$, активированной ионом европия Eu^{3+}

Одним из направлений, позволяющих увеличить выход КЛ, является сенсibilизация излучающего иона другим ионом. В данной работе исследовалась сенсibilизация люминесценции иона европия ионом тербия в керамике на основе $(\text{Zr}, \text{Y})\text{O}_2$.

На спектре КЛ образца, активированного только европием, наблюдаются полосы, связанные с переходами с уровней ${}^5\text{D}_0$ Eu^{3+} на уровни ${}^7\text{F}_{1,2,3}$ и полоса перехода ${}^5\text{D}_1$ - ${}^7\text{F}_2$ иона европия. Для образца, активированного только ионом тербия, наблюдаются полосы люминесценции, относящиеся к переходам с уровня ${}^5\text{D}_4$ Tb^{3+} на уровни ${}^7\text{F}_{3,4,5,6}$. Спектр КЛ образца, содержащего оба иона, содержит полосы излучения обоих РЗИ — Eu^{3+} и Tb^{3+} . Активация керамики вторым ионом (тербием) привела к увеличению интенсивности люминесценции европия в четыре раза по сравнению с образцом без тербия. При этом интенсивность люминесценции полос КЛ, связанных с ионами Tb^{3+} , уменьшилась в 4,5 раза. Такое перераспределение интенсивностей люминесценции указывает на сенсibilизацию европия тербием [4].

На основании исследований кинетики полос люминесценции, связанных с излучением иона тербия, было установлено, что при одновременной активации керамики двумя ионами увеличивается вероятность безызлучательного перехода с энергетических уровней иона тербия. Это свидетельствует о появлении дополнительного канала переноса энергии от возбужденного уровня тербия к уровням иона европия, что подтверждает процесс сенсibilизации европия тербием.

Выводы

На основании проведенных исследований были сделаны следующие выводы: 1) использование керамик вместо монокристаллов приводит к уменьшению интенсивности КЛ и уменьшению времени послесвечения, однако, в связи с тем что производство керамики во много раз дешевле, чем монокристаллов, этот результат не исключает возможности использования керамики в качестве сцинтиллятора для регистрации интенсивных потоков высокоэнергетического излучения; 2) замещение ниобия танталом в керамике на основе $\text{Gd}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ или Tb^{3+} не ухудшает выход КЛ материала, однако это приводит к изменению формы полос КЛ излучения; для увеличения выхода КЛ нужно получить керамику с большим размером зерен; 3) выход КЛ керамик можно существенно увеличить за счет сенсibilизации иона европия тербием.

Список источников

1. Orekhova K., Zamoryanskaya M. Decay kinetics in single crystals and ceramics based on yttrium aluminum garnet doped with rare earth ions // *J. Lumines.* 2022. Vol. 251. P. 119228.
2. Gusev G. A., Masloboeva S. M., Popova T. B., Yagovkina M. A., Zamoryanskaya M. V. Influence of gadolinium tantalum niobates doped with Eu^{3+} ions structural properties on luminescence spectrum features // *J. Lumines.* 2022. Vol. 252. P. 119281.
3. Gusev G. A., Masloboeva S. M., Yagovkina M. A., Zamoryanskaya M. V. Synthesis and study of the luminescent properties of terbium-activated gadolinium tantalum-niobate // *Opt. Spectrosc.* 2022. Vol. 130, № 2. P. 265–270.
4. Шакирова А. А., Гусев Г. А., Дементьева Е. В., Аверин А. А., Попова Т. Б., Заморянская М. В. Сенсibilизация ионов европия (Eu^{3+}) тербием (Tb^{3+}) в керамике на основе кубического диоксида циркония, стабилизированного иттрием // *Оптика и спектроскопия.* 2022. Т. 130, № 10. С. 1578–1582.

References

1. Orekhova K., Zamoryanskaya M. Decay kinetics in single crystals and ceramics based on yttrium aluminum garnet doped with rare earth ions. *J. Lumines.* 2022, vol. 251, p. 119228.

- Gusev G. A., Masloboeva S. M., Popova T. B., Yagovkina M. A., Zamoryanskaya M. V. Influence of gadolinium tantalum niobates doped with Eu^{3+} ions structural properties on luminescence spectrum features. *J. Lumines*, 2022, vol. 252, p. 119281.
- Gusev G. A., Masloboeva S. M., Yagovkina M. A., Zamoryanskaya M. V. Synthesis and study of the luminescent properties of terbium-activated gadolinium tantalum-niobate. *Opt. Spectrosc.*, 2022, vol. 130, no. 2, pp. 265–270.
- Shakirova A. A., Gusev G. A., Dementieva E. V., Averin A. A., Popova T. B., Zamoryanskaya M. V. Sensibilizatsiya ionov evropiya (Eu^{3+}) terbiem (Tb^{3+}) v keramike na osnove kubicheskogo dioksida czirkoniya, stabilizirovannogo ittriem [Sensitization of europium ions (Eu^{3+}) by terbium (Tb^{3+}) in ceramics based on yttrium stabilized cubic zirconia]. *Optika i Spectroscopiya* [Optics and spectroscopy], 2022, vol. 130, no. 10, pp. 1578–1582. (In Russ.).

Информация об авторах

М. В. Заморянская — доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник, заведующая лабораторией, <http://orcid.org/0000-0003-1859-2721>;

К. Н. Орехова — научный сотрудник, orekhova.kseniia@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8192-4293>;

Г. А. Гусев — младший научный сотрудник, ggusev@mail.ioffe.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2267-501X>;

С. М. Маслобоева — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, s.masloboeva@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9954-8479>;

А. А. Шакирова — инженер, azaliya.s@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9824-1045>;

Е. В. Дементьева — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ivanova@mail.ioffe.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4473-6584>;

Б. Е. Бураков — доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник, burakov@peterlink.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4765-3100>.

Information about the authors

M. V. Zamoryanskaya — PhD (Physics and mathematics), Chief Researcher, Head of the Laboratory, <http://orcid.org/0000-0003-1859-2721>;

K. N. Orekhova — Researcher, orekhova.kseniia@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8192-4293>;

G. A. Gusev — Junior Researcher, ggusev@mail.ioffe.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2267-501X>;

S. M. Masloboeva — PhD (Engineering), Leading Researcher, s.masloboeva@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9954-8479>;

A. A. Shakirova — Engineer, azaliya.s@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9824-1045>;

E. V. Dementieva — PhD (Physics and mathematics), Senior Researcher, ivanova@mail.ioffe.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4473-6584>;

B. E. Burakov — PhD (Geology and Mineralogy), Leading Researcher, burakov@peterlink.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4765-3100>.

Статья поступила в редакцию 07.02.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 07.02.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК:669 + 661.8
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.010

ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И ЖЕЛЕЗА ИЗ ПРОДУКТОВ И ОТХОДОВ МЕДНО-НИКЕЛЕВОГО ПРОИЗВОДСТВА

**Александр Георгиевич Касиков¹, Людмила Владимировна Дьякова², Артем Юрьевич Соколов³,
Наталья Станиславовна Арешина⁴**

^{1, 2, 3, 4}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени
И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*a.kasikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>*

²*l.diakova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6240-1983>*

³*a.sokolov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0281-5284>*

⁴*n.areshina@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3157-0546>*

Аннотация

Показана возможность производства солей цветных металлов и железа из промежуточных продуктов и отходов медно-никелевого производства в АО «Кольская ГМК». Приведены технологические схемы и примеры способов получения чистых солей кобальта, никеля и железа с использованием методов жидкостной экстракции.

Ключевые слова:

цветные металлы, железо, высокочистые соли, переработка отходов

Для цитирования:

Получение солей цветных металлов и железа из продуктов и отходов медно-никелевого производства / А. Г. Касиков [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т.14, № 1. С. 57–63. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.010

Original article

OBTAINING OF NON-FERROUS METALS AND IRON SALTS FROM PRODUCTS AND WASTE OF COPPER-NICKEL PRODUCTION

Alexandr G. Kasikov¹, Ludmila V. Dyakova², Artyom Y. Sokolov³, Natalia S. Areshina⁴

^{1, 2, 3, 4}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*a.kasikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>*

²*l.diakova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6240-1983>*

³*a.sokolov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0281-5284>*

⁴*n.areshina@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3157-0546>*

Abstract

The article shows the possibility of producing non-ferrous metal and iron salts from intermediate products and waste of copper-nickel production in JSC "Kola MMC". Technological schemes and examples of methods for obtaining pure cobalt, nickel and iron salts using liquid extraction methods are given.

Keywords:

non-ferrous metals, iron, high-purity salts, waste processing

For citation:

Obtaining of non-ferrous metals and iron salts from products and waste of copper-nickel production / A. G. Kasikov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 57–63. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.010

Введение

Переработка сульфидного медно-никелевого сырья в АО «Кольская ГМК» предполагает получение металлического никеля, кобальта и меди. Товарная железосодержащая продукция при этом не производится, и все железо полностью теряется с отвальными железистыми шлаками и кеками. В то же время в мире все больше внимания уделяют производству солей цветных металлов и железа из-за их использования в производстве электродных материалов. В первую очередь это касается кобальта, потребление которого только в батарейных материалах составляет более 50 % [1]. Соли кобальта используют также в лакокрасочной и химической промышленности, их применяют в медицине, а также в качестве кормовых добавок, что связано с участием этого элемента в обеспечении многих жизненно важных процессов [2].

В связи с существенным ростом цен на кобальт в мире наметилась тенденция полной или частичной замены в катодных материалах кобальта на Ni, Mn и Fe. На рынке получили распространение смешанные катодные материалы состава Ni : Mn : Co = 0,8 : 0,1 : 0,1; Ni : Co : Mn = 0,6 : 0,2 : 0,2, а также материалы, содержащие алюминий — LiNiCoAlO₂.

При производстве катодных материалов в качестве основного никелевого прекурсора все чаще используют сульфат никеля [3], поэтому современная никелевая промышленность переходит на получение этой соли. В смеси с другими препаратами сульфат используют также в качестве фунгицида для борьбы с различными грибковыми болезнями растений. Никелевый купорос нашел применение в парфюмерной, жировой и химической промышленности как реактив и катализатор. Как следствие, прирост производства никелевой продукции связан с увеличением выпуска его сульфата никеля. В частности, в Китае в 2022 г. объем выпуска этого материала составил 377 тыс. т, что на 31,2 % больше, чем годом ранее [4]. Корейская компания LG Energy Solution (LGES) приступила к строительству в индустриальном парке Batang, в центральной части острова Ява, завода по производству 150 тыс. т сульфата никеля в год. Стоимость проекта оценивается в 3,5 млрд долл. США [5].

Помимо металлической меди в мире в больших объемах производят также медный купорос, который используют для защиты насаждений, в качестве кормовой добавки, как активатор флотации при обогащении руд.

Что касается железа, то большим спросом пользуется хлорное железо, которое применяется в качестве коагулянта, синтезе, для травления поверхности металлов [6]. В последнее время большой сегмент рынка электродных материалов стали занимать катодные материалы на основе LiFePO₄, а для их производства требуются чистые соединения железа.

Очевидно, что для обеспечения промышленности солями требуется организация их производства из отходов и продуктов первичной переработки сульфидных медно-никелевых руд.

В данной работе приводятся результаты получения солей кобальта из гидратных кобальтовых концентратов Кольской ГМК, а также солей никеля, меди и железа из промежуточных продуктов и отходов АО «Кольская ГМК».

Получение солей кобальта

В настоящее время в России соли кобальта в небольших количествах производят из металлического кобальта путем его растворения в азотной кислоте с последующим получением карбоната кобальта и его других солей на заводе «Красный химик». Производство основного карбоната кобальта было также освоено в 1999 г. в АО «Кольская ГМК» по разработанной в Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН) экстракционной гидрохлоридной технологии кобальтовых концентратов [7].

Для получения чистого раствора хлорида кобальта(II) концентраты предварительно растворяли в соляной кислоте в присутствии твердофазного восстановителя, а затем проводили экстракционную переработку растворов с применением смесей на основе третичных аминов. Раствор хлорида кобальта использовали для осаждения основного карбоната кобальта(II). С целью получения основного карбоната кобальта(II) с низким содержанием хлора его осаждение согласно способа [8] проводили при подаче хлорида кобальта в раствор карбоната натрия при интенсивном перемешивании. Полученный карбонат кобальта поступал на экспорт, а также использовался на Ангарском заводе для синтеза кобальтовых катализаторов. Принципиально карбонат мог использоваться для получения оксида кобальта и других солей этого элемента.

Для синтеза других растворимых солей кобальта из растворов его хлорида использовали метод экстракционной конверсии, причем было разработано два способа [9]. В соответствии с первым способом конверсию хлорида кобальта осуществляли с использованием катионообменного экстрагента в солевой форме. При экстракции Co переходил в органическую фазу, из которой его реэкстрагировали кислотой, включая серную кислоту. Особенностью второго способа получения сульфата кобальта являлось использование для получения только одного вида экстрагента — третичного амина. В соответствии с разработанным способом [10] на первой стадии использовали амин в хлоридной форме и получали

очищенный раствор его хлорида. Далее из раствора извлекали из раствора ионы хлора третичным амином в сульфатной форме. В результате амин из сульфатной формы переходил в хлоридную, а хлорид кобальта конвертировался в сульфат. Особенностью способа при конверсии хлорида кобальта в сульфат являлось то, что в качестве растворителя третичного амина использовали алифатический спирт, который препятствовал экстракции кобальта, но не влиял на обменную реакцию сульфата на хлорид. В результате лабораторных экспериментов методами катионообменной и анионообменной экстракции получены кобальтовые соли по содержанию никеля, соответствующие марке «чда». Содержание других примесей составило, г·л⁻¹: Cl — 0,005, Na — 0,003, суммы Cu и Fe ≤ 0,0005 — и находилось в пределах, допустимых соответствующими ГОСТами на данную продукцию.

Получение солей никеля

В отличие от кобальта никель не образует устойчивых хлоридных комплексов и поэтому не может быть извлечен из хлоридных растворов с использованием третичных аминов. Получить соли никеля возможно из металлического Ni путем его растворения в кислотах. Однако растворение стружки никеля в серной кислоте идет крайне медленно даже в присутствии пероксида водорода. Скорость процесса удалось существенно интенсифицировать только при использовании для растворения карбонильного никелевого порошка. Карбонильный порошок является наиболее чистой продукцией Кольской ГМК, и поэтому при растворении его в серной кислоте марки «осч» после дополнительной доочистки раствора от железа нами получен высокочистый сульфат никеля. Однако очень высокая стоимость карбонильных никелевых порошков делает производство такого сульфата слишком дорогостоящим. В отличие от серной кислоты растворение Ni-стружки в соляной кислоте идет быстрее, но даже при нагревании в концентрированной кислоте процесс оказывается очень медленным из-за выделения водорода. Пропускание через кислоту воздуха или хлора не привело к существенному увеличению скорости процесса, так как окислители не успевали прореагировать с металлом. Существенно повысить скорость растворения удалось за счет введения в раствор катионов железа [11]. В присутствии ионов железа(II) хлор мгновенно окислял его до железа(III), которое, в свою очередь, интенсивно взаимодействовало с никелем. После достижения в растворе выщелачивания концентрации никеля 300–350 г·л⁻¹ проводили очистку раствора от железа и после охлаждения кристаллизовали шестиводный хлорид никеля, который представлен на рис. 1.

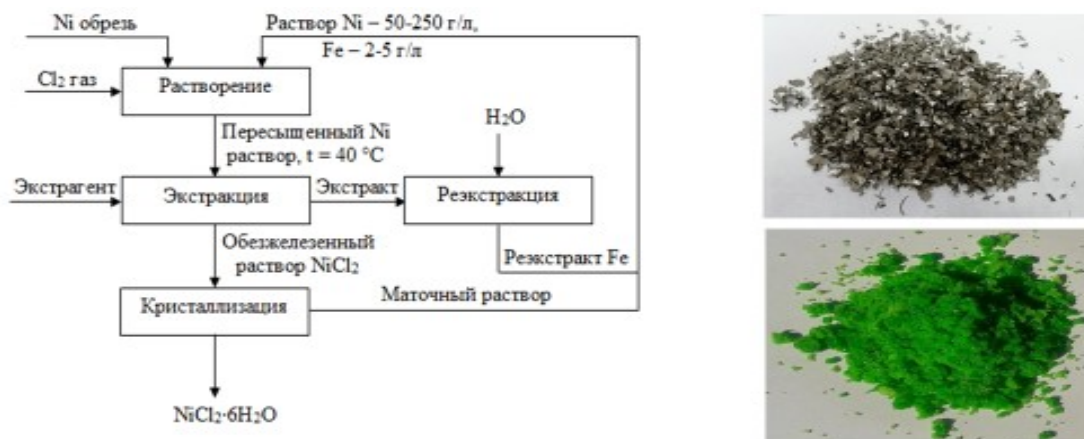


Рис. 1. Схема получения хлорида никеля из измельченной никелевой обрезки

Хлорид никеля находит применение в гальванотехнике, а также востребован в химической промышленности и в производстве керамических изделий. Однако спрос на сульфат никеля существенно выше, в первую очередь, из-за его использования в батарейных материалах. По аналогии с кобальтом сульфат никеля мы получали также путем экстракционной конверсии после экстракции никеля катионообменным экстрагентом из раствора его хлорида или за счет анионного обмена ионов хлора на сульфат-ионы.

Очевидно, что снизить затраты на получение сульфата никеля можно, если проводить его экстракцию не из чистого хлорида, а из промежуточных продуктов медно-никелевого производства. В частности, с использованием экстракции никеля неоксидной кислотой, приготовленной в натриевой форме, нами был получен чистый сульфат никеля из фильтрата кобальтоочистки Кольской ГМК. Технология прошла укрупненные лабораторные испытания, в ходе которых наработана опытная партия соли марки «хч» [12]. Недостатком данного способа является высокий расход натриевой щелочи, стоимость которой высока.

Избежать высоких затрат на щелочь возможно, если не проводить экстракцию всей массы никеля, а очистить никелевый раствор от примесей таким образом, чтобы был получен чистый раствор сульфата никеля. Нами показано, что возможно провести очистку сульфатно-хлоридных растворов никелевого производства от примесей хлора, цветных металлов, кальция, магния и бора. Однако отделить натрия от никеля, не экстрагируя последний, не представляется возможным.

Снизить стоимость исходного сырья для получения сульфата никеля и избежать экстракции никеля возможно, если использовать в качестве исходного раствора отсечные растворы медного производства. Эти растворы, с целью вывода из медного производства части примесей, вынуждены направлять в никелевое производство, где они проходят все стадии очистки и используются для получения электролитного никеля. Особенностью этих растворов является то, что они практически не содержат натрия и хлорид-ионов, но содержат много меди. Для получения чистого сульфата никеля из отходов медного производства нами предложена схема, представленная на рис. 2.

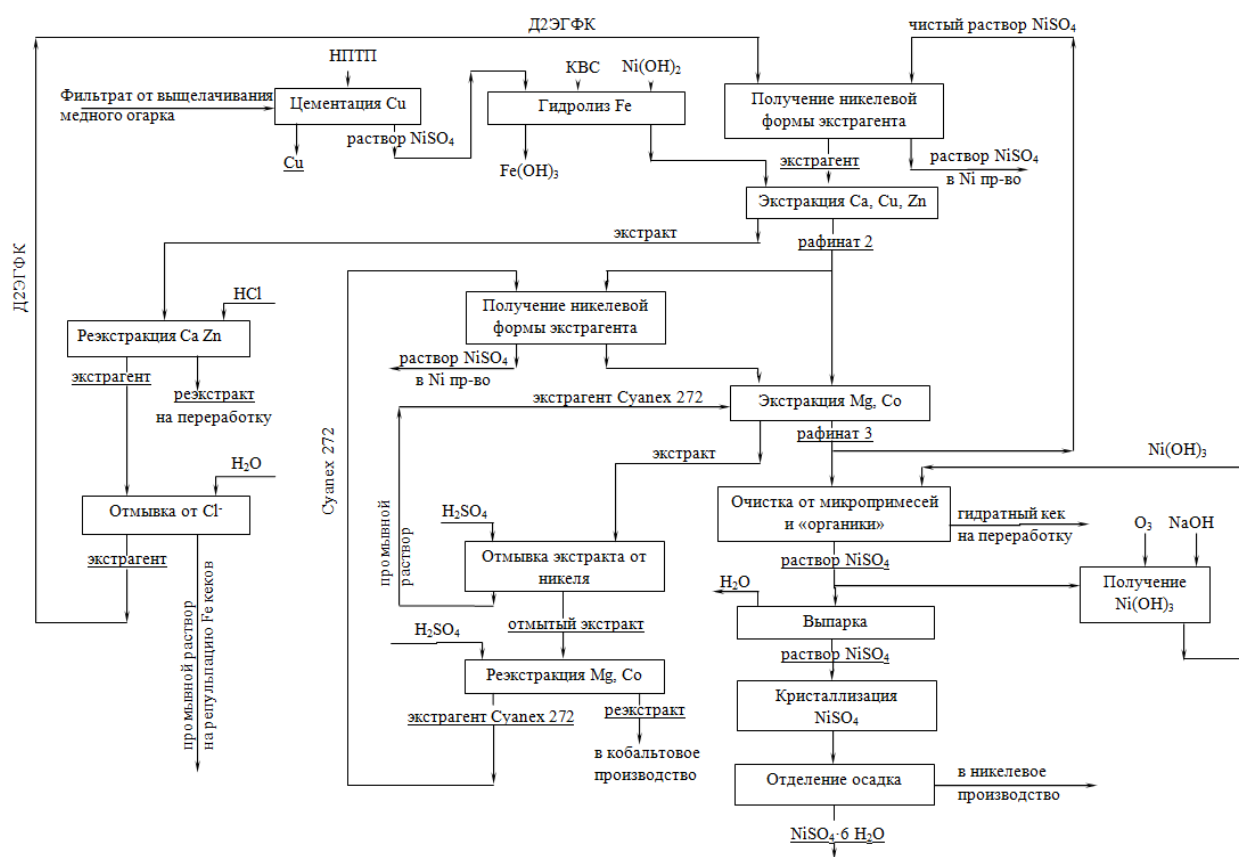


Рис. 2. Перспективная технологическая схема получения сульфата никеля из раствора медного производства

Согласно схеме, первой стадией является проведение обменной операции меди на никель. Никель в виде никелевого порошка трубчатых печей (НПТП) как более активный металл вытесняет из раствора медь. В результате в растворе остаются лишь микропримеси меди, железа, кобальта, кальция

и магния. Далее, после гидролитической очистки от железа, из раствора с помощью ди-2-этилгексилфосфорной кислоты удаляются остатки меди, кальций и цинк. Затем из частично очищенного рафината проводится экстракция кобальта. После экстракции кобальта и магния получается чистый раствор сульфата никеля. Для обеспечения высокой чистоты сульфата предлагается проводить его дополнительную очистку от органических примесей с помощью гидроксида никеля(III). После выпарки очищенного раствора из него кристаллизуется чистая соль никеля, в частности семиводный сульфат никеля, который пользуется большим спросом. Данная схема прошла лишь частичную проверку, однако ее реализация могла бы позволить получить из отхода медного производства чистый сульфат никеля.

Получение сульфата меди

В настоящее время в России медный купорос производится на семи медных заводах. Чаще всего стараются получать высокомарочный купорос, так как он используется в сельском хозяйстве. Медный купорос также рекомендуется выделять для стабилизации работы переделов электрорафинирования меди и никеля, при этом нет необходимости получать высококачественную соль [13]. Как нами было показано ранее [14], применение медного купороса в качестве флотореагента также не требует получения чистого сульфата меди, так как примеси не оказывают влияния или даже улучшают показатели флотационного извлечения цветных металлов из сульфидных медно-никелевых руд. В связи с чем для получения технического купороса можно использовать не только медный электролит, но и фильтрат от выщелачивания медного огарка (см. рис. 2), а также тонкую обжиговую пыль медного производства [14].

Получение солей железа

В настоящее время в Кольской ГМК все присутствующее в растворах никелевого производства железо извлекается в виде железистого кека, который после многочисленных репульпаций направляется в отвал, хотя может содержать несколько процентов цветных металлов.

Наши исследования показали, что применение жидкостной экстракции железа(III) алифатическими кетонами и их смесями со спиртами из хлоридных никелевых растворов от выщелачивания НППП и магнитной фракции никелевого концентрата позволяет извлечь из растворов основную часть железа и получить растворы хлорного железа реактивной чистоты [15]. Также установлено, что вместо гидролитической очистки раствора от железа (см. рис. 2) его можно селективно проэкстрагировать с помощью технической Д2ЭГФК и далее получить из реэкстракта после фотохимического восстановления оксалат железа(II), который является прекурсором при получении литийжелезофосфатного катодного материала [16]. Также высокочистые соединения железа были получены из остатков дожигания карбонильного никеля, которые в настоящее время после гранулирования вынуждены перерабатывать пирометаллургическим способом, что приводит к обогащению никелевого сырья железом.

Заключение

Анализ работы металлургических предприятий за рубежом показывает, что при производстве цветных металлов с каждым годом возрастает доля получения металлов в виде их солей и чистых соединений, причем наибольшим спросом пользуются сульфаты никеля и кобальта, которые применяются в качестве прекурсоров в производстве аккумуляторных батарей, вследствие чего в ближайшее время прогнозируется рост цен на кобальт и его соединения [17]. Отсутствие производства солей никеля и кобальта в России в больших количествах порождает их дефицит и требует закупки за рубежом. В условиях санкций и сложной логистики поставок существует острая необходимость организации их получения в России. Нами показано, что с использованием методов жидкостной экстракции чистые соли никеля, кобальта и железа могут быть успешно получены из отходов и промежуточных продуктов Кольской ГМК, однако разработанные способы требуют еще оптимизации и проверки в опытно-промышленном масштабе.

Список источников

1. Cobalt Market Report 2021 / Cobalt institute. Guildford, Great Briton, May 2022, 46 p.
2. Микроэлементозы человека / А. П. Авцын [и др.]. М.: Медицина, 1991. 496 с.
3. Корнеев С. И. Никель и электромобиль — совместные перспективы // Цветные металлы. 2018. № 7. С. 17–18.

4. Мировой рынок никеля идет от дефицита к избытку [Электронный ресурс] // ИИС «Металлоснабжение и сбыт». URL: <https://www.metalinfo.ru/ru/news/144192> (дата обращения: 20.01.2023).
5. Корейская LG создаст в Индонезии вертикально интегрированный никелевый комплекс [Электронный ресурс] // ИИС «Металлоснабжение и сбыт». URL: <https://www.metalinfo.ru/ru/news/137775> (дата обращения: 20.01.2023).
6. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС34-2017. Производство прочих основных неорганических веществ. М.: Бюро НДТ, 2017. 350 с.
7. Kasikov A. G. Advances in Kola Cobalt Production Technology: An 80-Year Journey // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2021. Vol. 55. pp. 1062–1068.
8. Пат. 2240287 РФ, МПК7 С 01 G 51/06. Способ получения карбоната двухвалентного кобальта / Касиков А. Г. [и др.]; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. науч. центра РАН. № 2003107372/15; заявл. 17.03.2003; опубл. 20.11.2004, Бюл. № 32.
9. Kasikov A. G., Dyakova L. V., Bagrova E. G. Preparation of cobalt(II) salts by extractive conversion // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2016. Vol. 50. pp. 836–840.
10. Пат. 2489502 РФ, МПК С22В 3/28, 3/40 (2006.01). Способ конверсии хлорида металла в его сульфат / Касиков А. Г.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. науч. центра РАН. № 2012122236/02; заявл. 29.05.12; опубл. 10.08.2013, Бюл. № 22.
11. Kasikov A. G., Dyakova L. V., Khomchenko O. A. An Extraction Technology for Nickel Sulfate Production from Nickel Solutions Produced by the Kola MMC // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2022. Vol. 56. pp. 589–594.
12. Пат. № 2711068 РФ МПК С01G 53/09 С22В 7/00 С22В 1/08 (2006.01). Способ получения хлорида никеля / Касиков А.Г., Кшуманева Е. С., Соколов А. Ю.; Федер. гос. бюджетное учреждение науки Федер. исследоват. центр «Кольский научный центр РАН» (ФИЦ КНЦ РАН). № 2019122228; заявл. 11.07.2019; опубл. 15.01.2020, Бюл. № 2.
13. Шульга Е. В., Юрьев А. И., Девичкин А. И., Садыков Р. Р., Куликов Д. П. Производство медного купороса, как способ стабилизации работы переделов электрорафинирования меди и никеля // *Цветные металлы*. 2013. № 6. С. 68–73.
14. Касиков А. Г. Утилизация и комплексная переработка промежуточных продуктов и отходов медно-никелевого производства / А. Г. Касиков, Н. С. Арешина. Апатиты: Изд. ФИЦ КНЦ РАН, 2019. 196 с.
15. Kasikov A., Sokolov A., Shchelokova E. Extraction of Iron(III) from Nickel Chloride Solutions by Mixtures of Aliphatic Alcohols and Ketones // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2022. Vol. 40. Is. 3. pp. 251–268.
16. Чуриков А. В., Леенсон И. А. Об использовании оксалата железа $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для синтеза электродного материала LiFePO_4 // *Электрохимическая энергетика*. 2012. Т. 12, № 1. С. 14–20.
17. Кибовская А. Fitch прогнозирует рост цен на кобальт в ближайшие 3-5 лет [Электронный ресурс] // GMK Center. URL: <https://gmk.center/news/fitch-prognoziruuet-rost-cen-na-kobalt-v-blizhajshie-3-5-let/> (дата обращения: 23.01.2023).

References

1. Cobalt Market Report 2021. Cobalt institute. Guildford, Great Briton, May 2022, 46 p.
2. Avsyn A. P., Zhavoronkov A. A., Rish M. A., Strohokova L. S. *Mikrojelementozy cheloveka* [Human microelementoses]. Moscow, Medicine, 1991, 496 p. (In Russ.).
3. Korneev S. I. Nikel' i elektromobil' — sovместnye perspektivy [Nickel and electric car — joint perspectives]. *Cvetnye metally* [Nonferrous Metals], 2018, No 7, pp. 17–18. (In Russ.).
4. *Mirovoj ryнок nikelja idet ot deficita k izbytku* [The global nickel market goes from deficit to surplus]. IIS “Metallosnabzhenie i sbyt” [IIS Metal supply and sales]. (In Russ.). Available at: <https://www.metalinfo.ru/ru/news/144192> (accessed 20.01.2023).
5. Korejskaja LG sozdast v Indonezii vertikal'no integrirovannyj nikel'nyj kompleks [Korean LG will create a vertically integrated nickel complex in Indonesia]. IIS “Metallosnabzhenie i sbyt” [IIS Metal supply and sales]. (In Russ.). Available at: <https://www.metalinfo.ru/ru/news/137775> (accessed 20.01.2023).
6. Informacionno-tehnicheskij spravochnik po nailuchshim dostupnym tehnologijam ITS34-2017. Proizvodstvo prochih osnovnyh neorganicheskikh veshhestv [Information and Technical Guide to Best Available Techniques ITS34-2017. Production of other basic inorganic substances]. Moscow, Bjuro NDT, 2017, 350 p. (In Russ.).
7. Kasikov A. G. Advances in Kola Cobalt Production Technology: An 80-Year Journey. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2021, Vol. 55, pp. 1062–1068.
8. Pat. 2240287 RF, МПК7 С 01 G 51/06. Sposob poluchenija karbonata dvuhvalentnogo kobal'ta [Bivalent cobalt carbonate production method]. A. G. Kasikov, A. A. Ankhimov, K. A. Demidov, E. S. Kshumaneva, L. M. Romanova, V. R. Spiridonova, G. I. Subach, O. A. Khomchenko. Institut himii i tehnologii redkih jelementov i mineral'nogo syr'ja Kolskogo nauchogo centra RAN [Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research

- Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”], No 2003107372/15; zajavl. 17.03.2003; opubl. 20.11.2004, Bjul. No. 32. (In Russ.).
9. Kasikov A. G., Dyakova L. V., Bagrova E. G. Preparation of cobalt(II) salts by extractive conversion. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2016, Vol. 55, pp. 836–840.
 10. Pat. 2489502 RF, MPK C22V 3/28, 3/40 (2006.01). Sposob konversii hlorida metalla v ego sulfat [Method of converting metal chloride to its sulphate]. Kasikov A. G.; Institut himii i tehnologii redkih jelementov i mineral'nogo syr'ja Kolskogo nauchogo centra RAN [Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”], No 2012122236/02; zajavl. 29.05.12; opubl. 10.08.13, Bjul. No. 22. (In Russ.).
 11. Kasikov A. G., Dyakova L. V., Khomchenko O. A. An Extraction Technology for Nickel Sulfate Production from Nickel Solutions Produced by the Kola MMC. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2022, Vol. 56, pp. 589–594.
 12. Pat. 2711068 RF MPK C01G 53/09 C22B 7/00 C22B 1/08 (2006.01) Sposob poluchenija hlorida nikelja [Nickel chloride production method]. Kasikov A. G., Kshumaneva E. S., Sokolov A. Yu.; Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe uchrezhdenie nauki Federal'nogo issledovatel'skogo centr “Kol'skij nauchnyj centr RAN” (FIC KNC RAN). [Federal State Budgetary Institution of Science Federal Research Center “Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences” (KSC RAS)], No 2019122228; zajavl. 11.07.2019; opubl. 15.01.2020, Bjul. No 2. (In Russ.).
 13. Shul'ga E. V., Jur'ev A. I., Devochkin A. I., Sadykov R. R., Kulikov D. P. Proizvodstvo mednogo kuporosa, kak sposob stabilizacii raboty peredelov elektrorafinirovanija medi i nikelja [Production of copper sulphate as a way to stabilize the operation of copper and nickel electrorefining stages]. *Cvetnye metally* [Nonferrous Metals], 2013, No 6, pp. 68–73. (In Russ.).
 14. Kasikov A. G., Areshina N. S. *Utilizacija i kompleksnaja pererabotka promezhutochnyh produktov i othodov medno-nikelevogo proizvodstva* [Utilization and complex processing of intermediate products and wastes of copper-nickel production]. Apatity, Izdatel'stvo FIC KNC RAN, 2019, 196 p. (In Russ.).
 15. Kasikov A., Sokolov A., Shchelokova E. Extraction of Iron(III) from Nickel Chloride Solutions by Mixtures of Aliphatic Alcohols and Ketones. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2022, Vol. 40, Is. 3. pp. 251–268.
 16. Churikov A. V., Leenson I. A. Ob ispol'zovanii oksalata zheleza $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dlja sinteza jelektrodnogo materiala LiFePO_4 [On the use of ferrous oxalate $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ for the synthesis of electrode material LiFePO_4]. *Elektrohimicheskaja jenergetika* [Electrochemical energetics], 2012, Vol. 12, No 1, pp. 14–20. (In Russ.).
 17. Kibovskaja A. Fitch prognoziruuet rost cen na kobalt' v blizhajshie 3–5 let [Fitch sees cobalt prices rising over next 3-5 years]. GMK Center. (In Russ.). Available at: <https://gmk.center/news/fitch-prognoziruuet-rost-cen-na-kobalt-v-blizhajshie-3-5-let/> (accessed 23.01.2023).

Информация об авторах

А. Г. Касиков — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией;
Л. В. Дьякова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
А. Ю. Соколов — аспирант, инженер-исследователь;
Н. С. Арешина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

A. G. Kasikov — PhD (Chemistry), Leading Researcher;
L. V. Dyakova — PhD (Technic), Senior Researcher;
A. Y. Sokolov — PhD Student, Research Engineer;
N. S. Areshina — PhD (Technic), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 26.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 26.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 669.85/86.
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.011

ПОТЕНЦИАЛ И РЕАЛИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО СЫРЬЯ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

Андрей Валерьевич Нечаев¹, Евгений Георгиевич Поляков²

^{1, 2}«ГК «Русредмет»», Санкт-Петербург, Россия

²ev-polyakov@mail.ru

Аннотация

Рассмотрены рост объёмов и изменение структуры потребления редкоземельной продукции в мире и РФ. Показан определяющий вклад «магнитных» редкоземельных элементов (РЗЭ) (Pr, Nd и Dy) в текущий и перспективный рост потребления. Рассмотрены планируемые и альтернативные варианты наращивания производства редкоземельных металлов (РЗМ) в России. Проанализирована природа и объёмы безвозвратных потерь редких земель из апатита хибинских месторождений, причины неиспользования другого редкоземельного сырья Кольского полуострова.

Ключевые слова

РЗЭ, объёмы и структура потребления, лопарит, апатит, эвдиалит, потери при переработке

Для цитирования:

Нечаев А. В., Поляков Е. Г. Потенциал и реалии редкоземельного сырья Кольского полуострова // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1 С. 64–68. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.011

Original article

POTENTIAL AND REALITY OF REE OF KOLA PENINSULA

Andrey V. Nechaev¹, Eugeny G. Polyakov²

^{1, 2}«GK «Rusredmet», Saint Petersburg, Russia

²ev-polyakov@mail.ru

Abstract

An overview of the global and domestic REE production in last decade as well as analysis of changes of the structure of its consumption were done. It was shown that leading role of NdFeB alloy and magnet rare earth oxide is responsible for the current and future growth of markets. In light of planned increasing of domestic REE production alternative mineral and technogenic sources were considered. Nature of retrievable and partially irretrievable losses of REE at processing of apatite was discussed.

Keywords:

REE, volume and structure of consumption, loparite, apatite, eudialyte, losses at processing

For citation:

Nechaev F. M., Polyakov E. G. Potential and reality of REE of Kola Peninsula // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 64–68. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.011

Потребление редкоземельной продукции в мире неуклонно растёт. В конце первой декады текущего века оно составляло в пересчёте на оксиды 120–125 тыс. т/г. За период с 2015 по 2021 гг. цифры выросли более чем вдвое, достигнув 280 тыс. т/г. Самостоятельный интерес представляет анализ структуры потребления редких земель, отражающий тенденции развития отдельных отраслей промышленности. Если в мире в 2010 г. примерно в равных долях, около 20%, редкие земли распределялись между производителями всех типов катализаторов, стекольным производством, металлургами и производителями магнитов, то через пять лет при практически сохранившихся долях в катализаторах и магнитах выросло потребление в производстве и обработке стекла и заметно упало в металлургии.

После 2015 г. при сохранившейся доле в производстве катализаторов для автомобилестроения и нефтепереработки, а также в металлургии, сократилось потребление редкоземельных оксидов (РЗО) в стекольной промышленности и стало быстро нарастать потребление Pr, Nd, Tb и Dy в производстве магнитных материалов. Если в 2015 г. они составляли в сумме 21 % по объёму, в 2019 г. — 38 % по объёму и 91 % по стоимости, то увеличение всего за один год сделало их долю ещё более заметной — соответственно 42 и 93 %, то есть наблюдается двукратный рост объёма потребления за последние шесть лет. Главные сферы использования редкоземельных магнитов — генераторы электроэнергии

и электродвигатели самого широкого спектра применения, от микромоторов до мощных тяговых двигателей. При этом постоянные магниты, используемые в разных типах электродвигателей, включая электромобили, имеют состав, близкий к 31 % Nd — 4,5 % Dy — 2 % Co — 61,5 % Fe — 1 % В (мас. %).

В основе явления лежит общее изменение взгляда на мировую энергетику, появление так называемой «зелёной повестки» и обязательств, возникающих у стран — подписантов Парижского соглашения. И хотя вызванный этим ажиотаж носит во многом явно спекулятивный характер, невозможно отрицать и существование рационального зерна в проблеме производства и потребления энергии. Наблюдаемое резкое увеличение производства постоянных магнитов на основе РЗМ способствует решению трёх задач одновременно: электротранспорт делает городской воздух чище, ветрогенераторы увеличивают долю возобновляемой энергии, электродвигатели с постоянными магнитами снижают энергопотребление, будучи на 15 % более эффективными в сравнении с традиционными.

Существующая сбалансированность мирового рынка РЗЭ по определяющему производству магнитов неодиму вызывает перепроизводство лантана и особенно церия, превалирующих в большинстве видов добываемого сегодня сырья. Дальнейшее развитие событий видится следующим образом [1]: 1) рынок «магнитных» РЗМ утроится к 2035 г., в предположении среднегодового роста потребления в 8,3 % ожидается темп роста цен в тот же период в интервале 3,2–3,7 %; 2) годовой дефицит NdFeB магнитов в 2035 г. ожидается в размере 206 000 т; 3) дефицит оксидов Nd и Pr на рынке в 2035 г. ожидается в размере 68 000 т, диспрозий уже дефицитен, при этом растут объёмы неиспользуемого лантана и особенно церия.

В отличие от общемировой, структура потребления РЗЭ в нашей стране более архаична. Сравнение нынешнего распределения по секторам потребления с распределением в период 2010–2015 гг. показывает достаточно устойчивый его характер. Основные потребители десять лет назад — производство катализаторов, стекла и металлургия в сумме составляли 92 %. В настоящее время на них приходится 87 %. Не изменился и общий объём потребления — около одной тысячи тонн, иногда несколько больше, но не выше 1500 т/г, хотя государственной программой «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности» (2013 г.) предусматривалось создание в РФ к 2020 г. полного цикла производства индивидуальных соединений, металлов и их сплавов с выпуском около 20 тыс. т/г редкоземельной продукции согласно базовому сценарию. Нынешние обстоятельства диктуют необходимость выхода из сложившейся ситуации, и на преодоления нашей задержки с развитием высокотехнологичных отраслей промышленности направлен целый ряд программ.

Согласно актуализированной версии дорожной карты развития высокотехнологичной области «Технологии новых материалов и веществ» в части продуктового направления «Редкие и редкоземельные материалы», в 2023–2025 гг. в РФ должно быть произведено 2 660 т РЗО, в 2030 г. — 7 340,2 т. До конца нынешнего десятилетия дорожная карта предполагает удовлетворение наших амбиций за счёт создания новых производств на базе многолетних отходов фосфогипса (ФГ) и продукции действующего производства по переработке лопаритового концентрата Ловозёрского ГОКа. При её реализации ожидаемые нужды производителей катализаторов и керамики, стекольной и металлургической промышленности, наряду с атомной энергетикой, будут удовлетворяться за счёт отечественного сырья уже начиная с 2026 г. Также, если производителей магнитов устроит предлагаемая сырьевиками пропорция Pr : Nd = 2 : 7, будут получены необходимые им для выполнения собственных программ 900 т оксида дидима. Что касается Dy (Tb), то требуемая цифра 100 т не достигается не только в период 2026–2028 гг., но и в 2029 г., дефицит составляет более половины требуемого количества. Поскольку тербий и диспрозий в составе магнитных сплавов существенно расширяют температурный диапазон эксплуатации оборудования, их роль становится критической для широкого ряда общегражданских и военных применений.

Кольский полуостров имеет в своих недрах более 50 % балансовых запасов редких земель страны, составляющих около 32 млн т по сумме оксидов. Чуть меньше половины этих объёмов приходится на Ловозёрское месторождение лопарита, остальное — на апатит-нефелиновые месторождения Хибин. Кроме того, Государственным балансом не учитываются огромные запасы РЗМ, сосредоточенные в других месторождениях и рудопроявлениях Кольского полуострова, — эвдиалитовом Ловозера, перовскитовом Африканды, пегматитах и сиенитах Западных Кейв. Вероятно, было бы правильно рассмотреть всё многообразие кольского редкоземельного сырья и его производных, находящихся уже за пределами Кольского полуострова, в свете устойчивой тенденции настоящего времени

и надёжно прогнозируемого будущего, то есть быстро растущего производства магнитных материалов с использованием Pr, Nd, Tb и Dy. Для оценки того или иного источника с точки зрения его предпочтительности в производстве магнитных материалов введём фактор соответствия, условно назовём его «магнитным» коэффициентом соответствия и выразим через отношение концентраций $K_m = [Dy + Tb] / [Nd + Pr]$. У упоминавшегося выше состава — 31 % Nd (Pr) — 4,5 % Dy (Tb) — 2 % Co — 61,5 % Fe — 1 % В (мас. %) — его величина составляет 0,145 (около 1 : 7), к чему и нужно стремиться (таблица). Как нетрудно увидеть, наиболее близки к ожидаемому значению производные хибинского апатита, прежде всего экстракционная фосфорная кислота. Интересна также комбинация двух видов ловозёрского сырья — лопарита и эвдиалита. Таблица также позволяет оценить объёмы лантана и церия, производимых на единицу неодима или диспрозия из данного вида сырья.

Состав РЗО в отдельных источниках сырья, отн. %

	La	Ce	Pr	Nd	Tb	Dy	K_m
Лопарит	28,4	49,5	3,4	15,5	0,05	0,03	0,004
ФГ отвальный (Воскресенск)	30,8	43,7	3,8	13,8	0,06	0,73	0,045
ФГ текущий (Воскресенск)	26,3	44,5	4,3	15,4	0,21	0,74	0,048
ЭФК (Череповец)	14,1	26,7	3,9	24,8	0,35	2,3	0,092
АФК (Великий Новгород)	23,5	40,5	4,6	22,0	0,20	0,65	0,032
Эвдиалит	11,5	28,5	3,6	14,5	0,90	4,2	0,282
Перовскит	22,4	49,3	5,3	16,6	0,10	0,4	0,023

Примечание. ЭФК — экстракционная фосфорная кислота; АФК — азотно-фосфорнокислый раствор.

Апатитовый концентрат перерабатывается в удобрения двумя методами — азотнокислотным и сернокислотным (более 80 % общего количества). В случае сернокислотного вскрытия (дигидратный и полугидратный процессы) содержащиеся в нём РЗЭ распределяются между двумя продуктами — ФГ и экстракционной фосфорной кислотой (ЭФК). При азотнокислотном способе они концентрируются в азотно-фосфорнокислом растворе (АФК). По данным годовых отчётов компаний «ФосАгро» и «СЗФК», добывающих и перерабатывающих весь апатит хибинских месторождений, составлена карта движения по технологической цепи содержащихся в апатитовом концентрате редких земель (рис. 1). В 2021 г. выпуск апатитового концентрата в «ФосАгро» составил 10 675,5 тыс. т [2], в «СЗФК» — 1 255 тыс. т [3].

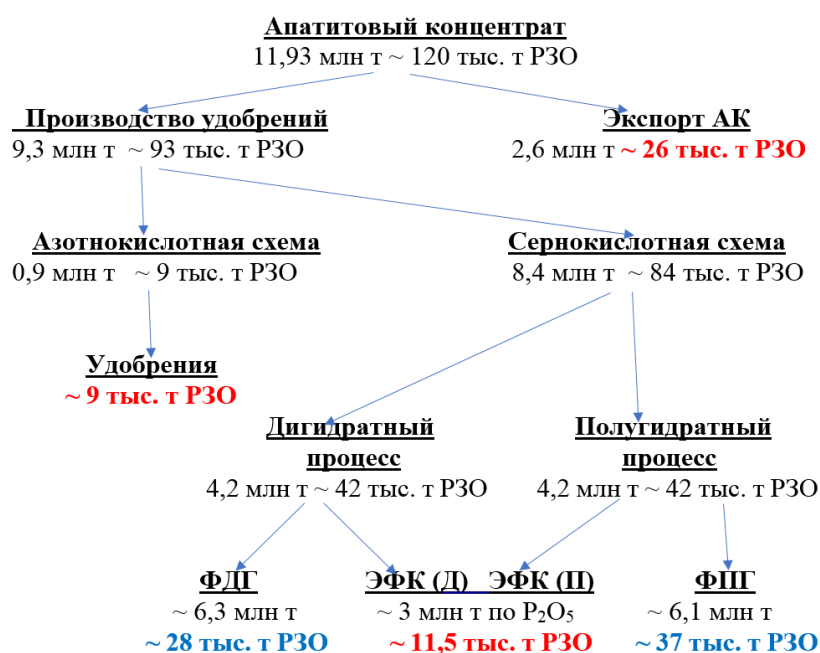


Рис. 1. Карта движения по технологическим схемам редких земель, содержащихся в апатитовом концентрате

Как видно из рис. 1, все списанные с Госбаланса в 2021 г. 120 тыс. т РЗО, а это 43 % общемирового потребления, можно отнести к частично возвратным (ФГ) и безвозвратным потерям. Около половины из содержащихся в фосфогипсе РЗО со временем может быть возвращено в хозяйственный оборот. Правда, нужно учитывать, что к настоящему времени этих отходов накоплено более 250 млн т, а ежегодное пополнение составляет 12–13 млн т, при том что планируемые в будущем объёмы переработки могут достигнуть всего 2 млн т/г. Остальные 46 тыс. т/г РЗО — 26 тыс. т в виде скрытого экспорта с апатитовым концентратом, 9 тыс. т в азотнокислотном и 11,5 тыс. т в обоих сернокислотных процессах теряются уже безвозвратно в составе удобрений, рассеиваясь по полям.

Наиболее «болезненной» потерей представляются редкие земли в ЭФК дигидратного процесса, поскольку их состав наиболее обогащён ценными и дефицитными элементами иттриевой группы и обеднён избыточными на рынке лантаном и церием (рис. 2).

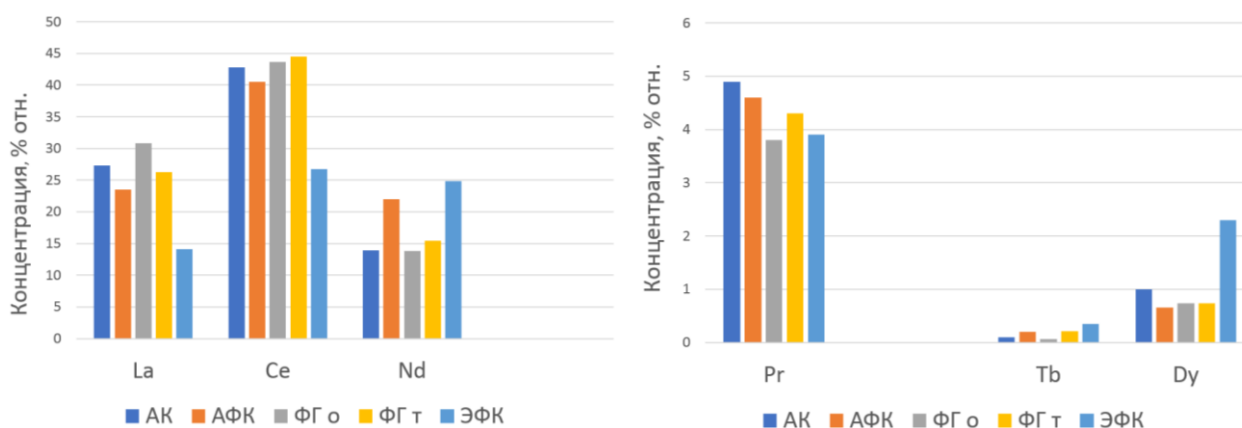


Рис. 2. Распределение отдельных РЗЭ между продуктами переработки апатитового концентрата (АК): азотно-фосфорнокислым раствором (АФК, Великий Новгород), фосфогипсом отвальным (ФГ о, Воскресенск), фосфогипсом текущим (ФГ т, Воскресенск) и экстракционной фосфорной кислотой дигидратного процесса (ЭФК, Череповец). Слева — La, Ce, Nd; справа — Pr, Tb, Dy

Кроме этого, они уже находятся в растворе, что исключает операцию выщелачивания с доставкой и использованием реагентов и образованием отходов. После извлечения РЗЭ экстракционная фосфорная кислота возвращается в технологический процесс производства удобрений.

Решению проблемы дефицита тербия и диспрозия может помочь не только использование производных апатита, но и организация переработки эвдиалита, удачно дополняющего своими иттриевыми РЗЭ основной сегодня источник редких земель в стране — лопарит. Разведанные, но не утвержденные в ГКЗ запасы эвдиалитового сырья в пределах участка Аллуйв оценены более чем в 80 млн т при бортовом содержании 2,5 % диоксида циркония, в то время как общие их ресурсы в горном массиве оцениваются в 80 млрд т. Запасы руды категорий $C_1 + C_2$ только на наиболее богатом участке, представляющем интерес для первоочередного освоения, составляют более 50 млн т. Расположение месторождения практически на поверхности Ловозёрского горного массива, в непосредственной близости от месторождения лопарита, в обжитом районе с развитой инфраструктурой даёт ему огромные преимущества в сравнении с существующими альтернативами. Практически неограниченные запасы, созданная и апробированная в ГоИ КНЦ РАН технология обогащения с получением эвдиалитового и богатого лопаритового концентратов делают его привлекательным для Чепецкого механического завода, уже разработавшего гидрометаллургическую схему переработки эвдиалита и заинтересованного в надёжном источнике как редких земель, так и циркония, ниобия и тантала. Достоинства совместной переработки лопарита и эвдиалита на предприятии рассмотрены в работе [4], где показана реальная возможность закрытия потребностей пяти производственных линеек предприятия за счёт сырья ловозёрских месторождений. Продвижению эвдиалитового проекта препятствует незавершённость разведочной стадии геолого-разведочных работ с постановкой на Государственный баланс запасов.

Список источников

1. Rare Earth Magnet Market Outlook to 2035. Adamas Intelligence. Apr. 20, 2022. 229 p.
2. Наука устойчивого плодородия. Интегрированный отчет 2021. Фосагро [Электронный ресурс]. URL: <https://cdn.phosagro.ru/upload/iblock/dc9/dc9ee42f1af7716f4ce9ceb9fde271755.pdf> (дата обращения: 10.02.2023).
3. <https://www.acron.ru/investors/for-analytics/analytics-info/> (дата обращения: 10.02.2023).
4. Нечаев А. В., Поляков Е. Г., Кардаполов А. В., Копарулина Е. С. Перспективы развития металлургии на Чепецком механическом заводе // Металлург. 2021. № 6. С. 74–80.

References

1. Rare Earth Magnet Market Outlook to 2035. Adamas Intelligence. Apr. 20, 2022, 229 p.
2. *Nauka ustoychivogo plodorodiya. Integrirovannyy otchet 2021. Fosagro.* [Science of sustainable fertility. Integrated report 2021. Phosagro. Available at: <https://cdn.phosagro.ru/upload/iblock/dc9/dc9ee42f1af7716f4ce9ceb9fde271755.pdf>.
3. <https://www.acron.ru/investors/for-analytics/analytics-info/>.
4. Nechaev A. V., Polyakov E. G., Kardapolov A. V, Koparulina E. S. Perspektivy razvitiya metallurgii na Chepeckom mekhanicheskom zavode [Prospects of metallurgy development in Chepetsky Mechanical Plant]. *Metallurg* [Metallurgist], 2021, No 6, pp. 74–80. (In Russ.).

Информация об авторах

А. В. Нечаев — кандидат технических наук, генеральный директор;
Е. Г. Поляков — доктор химических наук, профессор, советник по науке.

Information about the authors

A. V. Nechaev — PhD, General Director;
E. G. Polyakov — Dr. Sci., Professor, Sci. Advisor.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 535.375.54
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.012

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ ОДИНАРНОГО И ДВОЙНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ — ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ

Михаил Николаевич Палатников¹, Николай Васильевич Сидоров², Владимир Абрамович Сандлер³, Ольга Викторовна Макарова⁴, Наталья Александровна Теплякова⁵, Ирина Викторовна Бирюкова⁶, Софья Михайловна Маслобоева⁷, Александра Владимировна Кадетова⁸

^{1–8}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

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

²n.sidorov@ksc.ru

³v.sandler@ksc.ru

⁴o.makarova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3310-8830>

⁵n.tepliakova@ksc.ru

⁶i.biryukova@ksc.ru

⁷s.masloboeva@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9954-8479>

⁸ttyc9@mail.ru

Аннотация

По единой методике выращены серии из шести кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ($[\text{Tb}] = 0,1\text{--}2,89$ мас. %) и семи кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ ($[\text{Er}] = 0,08\text{--}2,71$ мас. %). Проведены сравнительные исследования оптической однородности и оптической стойкости кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ различного химического состава. Методами полнопрофильного анализа рентгенограмм поликристаллов определены периоды кристаллической решетки и проанализированы модели атомной структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ при изменении концентрации легирующей добавки. В серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ впервые обнаружен концентрационный порог вблизи концентрации тербия $\sim 2,2\text{--}2,3$ мас. %. В серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ концентрационный порог обнаружен вблизи концентрации эрбия $\sim 2,4\text{--}2,5$ мас. %. В области концентрационного порога наблюдаются выраженные аномалии физико-химических, оптических и структурных характеристик. Методами оптической и атомно-силовой микроскопии в as-grown кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ выявлены ростовые нерегулярные и регулярные доменные микроструктуры. Методами спектроскопии КРС, ФИРС, лазерной коноскопии и оптической микроскопии изучены структурные характеристики и пороговые эффекты в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd,Cu}$. В кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ подавление фоторефрактивного эффекта наблюдается уже при концентрации $[\text{Gd}] = 0,05$ мас. %. Для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd,Cu}$ наблюдается отчетливый фоторефрактивный отклик, возрастающий при увеличении концентрации Cu.

На примере кислородно-октаэдрических структур типа перовскита и псевдоильменита экспериментально подтвержден и термодинамически обоснован эффект ассоциации дефектов (носителей) при осуществлении ионной проводимости в определенном температурном интервале. Обнаруженное явление чрезвычайно важно для создания и оценки температурного интервала работоспособности ионных источников тока.

Ключевые слова:

ниобат лития, кристаллы, структура, легирование, пороговые эффекты, ионная проводимость

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2022-0016.

Для цитирования:

Исследование свойств монокристаллов ниобата лития одинарного и двойного легирования — функциональных материалов оптоэлектроники / М. Н. Палатников [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 69–73. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.012

Original article

INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF SINGLE AND DOUBLE DOPED LITHIUM NIOBATE SINGLE CRYSTALS — FUNCTIONAL MATERIALS OF OPTOELECTRONICS

Mikhail N. Palatnikov¹, Nikolai V. Sidorov², Vladimir A. Sandler³, Olga V. Makarova⁴, Natalya A. Teplyakova⁵, Irina V. Biryukova⁶, Sofya M. Masloboeva⁷, Alexandra V. Kadetova⁸

^{1–8}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

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

²n.sidorov@ksc.ru

³v.sandler@ksc.ru

⁴*o.makarova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3310-8830>*

⁵*n.tepliakova@ksc.ru*

⁶*i.biriukova@ksc.ru*

⁷*s.masloboeva@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9954-8479>*

⁸*ttyc9@mail.ru*

Abstract

A series of six LiNbO₃:Tb ([Tb] = 0.1 — 2.89 wt%) crystals and seven LiNbO₃:Er ([Er] = 0.08–2.71 wt%) crystals were grown according to a single methodology. Optical uniformity and optical resistance were compared in LiNbO₃:Tb and LiNbO₃:Er of various chemical composition. The periods of the crystal lattice were determined by the methods of a full -profile analysis of the XRD patterns of polycrystals; models of the atomic structure of LiNbO₃:Tb and LiNbO₃:Er crystals were analyzed with a change in the dopant concentration. In a series of LiNbO₃:Tb crystals, a concentration threshold near the concentration of terbium ~ 2.2 — 2.3 wt% was discovered for the first time. A concentration threshold near the concentration of erbium ~ 2.4 — 2.5 wt% was discovered in LiNbO₃:Er. In the area of the concentration threshold, pronounced anomalies of physicochemical, optical and structural characteristics are observed. Growth irregular and regular domain microstructures were revealed in as-grown LiNbO₃:Tb and LiNbO₃:Er crystals by optical and atomic force microscopy. Structural characteristics and threshold effects are studied in LiNbO₃:Gd and LiNbO₃:Gd,Cu crystals by Raman spectroscopy, PILS, laser conoscope and optical microscopy. In LiNbO₃:Gd crystals the photorefractive effect is suppressed at as low concentration as [Gd] = 0.05 wt%. For LiNbO₃:Gd,Cu crystals a distinct photorefractive response is observed, it increases with increasing Cu concentration.

The effect of the association of defects (carriers) is experimentally confirmed and thermodynamically justified by the example of oxygen-octahedron structures such as perovskite and pseudoinlmental during ion conduction in a certain temperature interval. The discovered phenomenon is extremely important for creating and evaluating the temperature range of operability of ion current sources.

Keywords:

lithium niobate, crystals, structure, doping, threshold effects, ionic conductivity

Acknowledgments:

the article was made with the support of the federal budget on the topic of the state task for. Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” No FMEZ-2022-0016.

For citation:

Investigation of the properties of single and double doped lithium niobate single crystals — functional materials of optoelectronics / M. N. Palatnikov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 69–73. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.012

Кристаллы ниобата лития (LiNbO₃) обладают удачным сочетанием оптических, пирозлектрических, пьезоэлектрических характеристик. Это один из самых известных и востребованных функциональных материалов, имеющий порядка 80 различных приложений [1–5]. Важнейшим потребителем номинально чистых и легированных кристаллов ниобата лития (LiNbO₃) являются фирмы, производящие комплектующие для телекоммуникационного оборудования, для которых особенно важным является использование оптических материалов с контролируемыми оптическими свойствами, в частности, с высокой оптической однородностью и стойкостью к оптическому повреждению. Исследования оптически нелинейных кристаллов для генерации и преобразования лазерного излучения в настоящее время успешно развиваются.

Особый интерес вызывают легированные лантаноидами активно-нелинейные кристаллы LiNbO₃, которые сочетают в себе активные (лазерные) свойства и нелинейно-оптические свойства матрицы-основы. В таких кристаллах возможно осуществление процессов самопреобразования частоты лазерной генерации, когда в одном кристалле одновременно происходят лазерная генерация излучения на определенной частоте и нелинейно-оптическое преобразование этой частоты [1, 6].

Влияние легирующего катиона на свойства кристаллов LiNbO₃ носит скачкообразный характер [5], что определяется термином «концентрационный порог» (КП). При этом осуществляется такая перестройка структуры кристалла LiNbO₃, при которой пространственная группа симметрии его элементарной ячейки не изменяется даже при концентрациях легирующих добавок, превышающих пороговые значения. При изменении состава расплава изменяется преимущественно дефектная структура кристалла LiNbO₃, связанная с формированием кластеров структуры, точечных собственных и примесных структурных дефектов. Исследование изменения дефектной структуры кристалла ниобата лития при изменении состава представляет несомненный интерес, поскольку именно ее состояние в значительной степени определяет особенности нелинейно-оптических характеристик и стойкость

к оптическому повреждению. Обычно максимальное повышение оптической стойкости наблюдается при превышении в легированном кристалле «пороговых» значений концентрации примеси. При этом существенно изменяются структура расплава и механизм вхождения легирующих катионов в структуру.

По одинаковой методике выращены серии из шести кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ($[\text{Tb}] = 0,1\text{--}2,89$ мас. %) и семи кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ ($[\text{Er}] = 0,08\text{--}2,71$ мас. %). Проведены сравнительные исследования оптической однородности и оптической стойкости кристаллов различного химического состава. В серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ впервые обнаружен КП вблизи концентрации $\text{Tb} \sim 2,2\text{--}2,3$ мас. %. В серии кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ КП обнаружен вблизи концентрации $\text{Er} \sim 2,4\text{--}2,5$ мас. %. В области КП наблюдаются выраженные аномалии физико-химических, оптических и структурных характеристик. Методами полнопрофильного анализа рентгенограмм определены периоды кристаллической решетки и проанализированы модели атомной структуры кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ при изменении концентрации легирующей добавки.

Проведены сравнительные исследования оптической однородности и оптической стойкости кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ различного химического состава. Установлено резкое уменьшение композиционной и оптической однородности, а также стойкости к оптическому повреждению в «послепороговых» кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ($[\text{Tb}] > \sim 2,2\text{--}2,3$ мас. %). Методами оптической и атомно-силовой микроскопии в *as-grown* кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ изучены ростовые нерегулярные и регулярные доменные структуры. Сделано предположение, что в легированных тербием и эрбием кристаллах ниобата лития, наряду с регистрируемыми методами атомно-силовой микроскопии периодическими микро- и наноструктурами в области масштабов ~ 10 нм — 100 мкм, могут, по-видимому, формироваться также упорядоченные подрешетки кластерных дефектов с шагом 1–2 нм.

При исследовании люминесцентных свойств кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ ранее была показана возможность создания на их основе лазеров, излучающих в синей области видимого спектра [7]. Лазер на кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ может генерировать непрерывное синее излучение. Существует несколько способов генерировать излучение в синей области видимого спектра. Это газовые лазеры на азоте, которые могут быть только импульсными. Это полупроводниковые лазеры, которые сравнительно дешевы, но отличаются невысоким качеством оптического излучения из-за уширения и раздвоения линии генерации, а также изотопического эффекта. Непрерывное синее излучение высокого оптического качества генерируют газовые лазеры на парах кадмия. Но они дороги и неустойчивы в работе: нужно периодически «тренировать» трубку, со временем неизбежно ее старение и деградация, что приводит к необходимости замены. Непрерывные лазеры на кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ по цене и качеству излучения будут занимать некоторое промежуточное положение между полупроводниковыми и газовыми лазерами на парах кадмия. При этом, в отличие от последних, они будут обладать большей устойчивостью и неограниченным сроком эксплуатации. Кристаллы, легированные эрбием, находят применение в оптических линиях связи в качестве усилителей. Ионы Er^{3+} являются одним из наиболее эффективных типов активных примесных ионов, так как они имеют излучательный переход $4I_{13/2}\text{--}4I_{15/2}$, спектральный пик которого приходится на длину волны 1,54 мкм, которая является оптимальной для использования в волоконно-оптических линиях [8].

Проведенные исследования позволили также провести выбор наиболее оптимальных составов нелинейно-оптических кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Tb}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ как материалов для генерации и преобразования лазерного излучения в синей и зеленой областях спектра соответственно.

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, ФИРС, лазерной коноскопии и оптической микроскопии были изучены структурные характеристики и пороговые эффекты в кристаллах LiNbO_3 с одинарным и двойным легированием — $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}, \text{Cu}$.

В кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ заметное подавление фоторефрактивного эффекта наблюдается уже при концентрации $[\text{Gd}] = 0,05$ мас. %. Для кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$ наблюдается отчетливый фоторефрактивный отклик, возрастающий при увеличении концентрации Cu . Исследование спектров КРС кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$ показало наличие дополнительных линий КРС с частотами 175 и 603 см^{-1} . При увеличении концентрации меди (с 0,041 до 0,57 мас. %) интенсивность линии 603 см^{-1} становится выше интенсивности фундаментальной моды $8E(x, y)T_O$ с частотой 585 см^{-1} . Это можно объяснить

проявлением фоторефрактивного эффекта вследствие перезарядки катионов меди под действием лазерного излучения. При увеличении концентрации Gd край фундаментального поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ сдвигается в коротковолновую область. Край поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$ сильно сдвинут в длинноволновую область, и выше 700 нм наблюдается широкая полоса поглощения. Отличие спектров поглощения кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$ от кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ объясняется отличием дефектной структуры: в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$ имеет место конкуренция за позиции лития между катионами меди и гадолиния, что приводит к изменению количества и типа электронных дефектов. Несмотря на неравновесные процессы кристаллизации, при росте кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$ обнаружен состав четырехкомпонентной системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{CuO}-\text{Gd}_2\text{O}_3$, позволяющий выращивать кристаллы с высокой композиционной и оптической однородностью. При исследовании макро- и микроструктуры as-grown кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$ и $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ получена информация о физико-химических характеристиках системы кристалл — расплав и механизмах роста кристаллов. Кристаллизация кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}:\text{Gd}$ носит весьма неравновесный характер: в системе расплав — кристалл обнаруживается способность к самоорганизации, приводящая к формированию классических фрактальных структур, близких по форме к треугольнику Серпинского.

Материалы на основе кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Gd}$ — потенциальные материалы для преобразования и модуляции лазерного излучения, а кристаллы $\text{LiNbO}_3:\text{Gd},\text{Cu}$ — для лазерных затворов и голографической записи информации.

Впервые на примере кислородно-октаэдрических структур типа перовскита и псевдоильменита однозначно экспериментально подтвержден и термодинамически обоснован эффект ассоциации дефектов (носителей) при осуществлении ионной проводимости в определенном температурном интервале. Для этого выполнено детальное исследование диэлектрических свойств и проводимости кристалла SrTiO_3 и кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, Mg в диапазоне температуры $\sim 300\text{--}900$ К. Экспериментальные данные для кристаллов SrTiO_3 и кристаллов $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$, Mg однозначно подтверждают ассоциацию дефектов при высоких величинах ионной проводимости, по крайней мере для случая кислородно-октаэдрических структур (типа LiNbO_3 и SrTiO_3). Причем эффект ассоциации дефектов при сравнительно высоких температурах и высокой ионной проводимости не зависит от конкретных особенностей структуры кристалла (структура перовскита — кристалл SrTiO_3 и структура псевдоильменита — кристалл LiNbO_3) и от типа носителя (O^{2-} или Li^+) и, вероятно, распространяется на любые структуры с ионной проводимостью. Показано, что при высоких величинах ионной проводимости и, соответственно, высокой концентрации дефектов в ионных проводниках существует температурная область, в которой ионные ассоциаты определяют характер ионного транспорта наряду с одиночными носителями заряда. При этом резко возрастает энтальпия активации проводимости H_a . Предельная температура существования ионных ассоциатов (T^*) — это температура, при которой $kT^* > E_c$, где E_c — энергия связи ассоциата. При $T > T^*$ ионные ассоциаты разрушаются и ионная проводимость опять осуществляется только одиночными носителями с соответствующим уменьшением энтальпии активации проводимости H_a . Очевидно, что, чем выше величина ионной проводимости, тем ниже по температурной шкале будет температурный диапазон проявления эффекта ассоциации дефектов. Обнаруженное явление чрезвычайно важно для создания и оценки температурного интервала работоспособности ионных источников тока.

Список источников

1. Abrahams S. C. Properties of Lithium Niobate. New York. 1989. 234 p
2. Gunter P. and Huignard J. P. Photorefractive Materials and Their Applications. Part 1. Berlin: Springer-Verlag, 2006. 243 p
3. Prokhorov A. M., Kuz'minov Yu. S. Physics and Chemistry of Crystalline Lithium Niobate. Adam Hilger. New York, 1990. 237 p.
4. Lines, M. E.; Glass, A. M. Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials; Clarendon Press: Oxford, UK, 1977; p. 680.
5. Volk T., Wohlecke M. Lithium Niobate. Defects, Photorefractive, and Ferroelectric Switching. Berlin: Springer, 2008. 250 p.
6. Rauber A. Chemistry and physics of lithium niobate. Current topic in materials science. V. 1. Elsevier, Amsterdam, 1978. P. 481.
7. Ryba-Romanowski W., Golab S., Dominiak-Dzik G., Palatnikov M., Sidorov N. Influence of temperature on luminescence of terbium ions in LiNbO_3 // Applied physics letters. 2001. Vol. 78, № 23. pp. 3610–3611.

8. Mkhitarian N., Zaraket J., Kokanyan N., Kokanyan E., Aillerie M. Electro-optic properties of singly and doubly doped lithium niobate crystal by rare earth elements for optoelectronic and laser applications // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2019. Vol. 85 (3). p. 30502.

References

1. Abrahams S. C. Properties of Lithium Niobate. New York, 1989, 234 p
2. Gunter P. and Huignard J. P. Photorefractive Materials and Their Applications. Part 1. Berlin, Springer-Verlag, 2006, 243 p
3. Prokhorov A. M., Kuz'minov Yu. S. Physics and Chemistry of Crystalline Lithium Niobate. Adam Hilger. New York, 1990, 237 p.
4. Lines, M. E., Glass, A. M. Principles and Application of Ferroelectrics and Related Materials; Clarendon Press, Oxford, UK, 1977, p. 680.
5. Volk T., Wohlecke M. Lithium Niobate. Defects, Photorefraction, and Ferroelectric Switching. Berlin, Springer, 2008, 250 p.
6. Rauber A. Chemistry and physics of lithium niobate. Current topic in materials science. V. 1. Elsevier, Amsterdam, 1978, p. 481.
7. Ryba-Romanowski W., Golab S., Dominiak-Dzik G., Palatnikov M., Sidorov N. Influence of temperature on luminescence of terbium ions in LiNbO_3 . *Applied physics letters*, 2001, Vol. 78, no. 23, pp. 3610–3611.
8. Mkhitarian N., Zaraket J., Kokanyan N., Kokanyan E., Aillerie M. Electro-optic properties of singly and doubly doped lithium niobate crystal by rare earth elements for optoelectronic and laser applications. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 2019, Vol. 85 (3), p. 30502.

Информация об авторах

М. Н. Палатников — доктор технических наук, заведующий лабораторией;
Н. В. Сидоров — доктор физико-математических наук, профессор;
В. А. Сандлер — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник;
О. В. Макарова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
Н. А. Теплякова — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник;
И. В. Бирюкова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
С. М. Маслобоева — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;
А. В. Кадетова — инженер.

Information about the authors

M. N. Palatnikov — Dr. Sc. (Engineering), Head of laboratory;
N. V. Sidorov — Dr. Sc. (Physics), professor;
V. A. Sandler — PhD (Physics), lead researcher;
O. V. Makarova — PhD (Technical), senior researcher;
N. A. Tepliakova — PhD (Physics), senior researcher;
I. V. Birukova — PhD (Technical), senior researcher;
S. M. Masloboeva — PhD (Technical), lead researcher;
A. V. Kadetova — engineer.

Статья поступила в редакцию 20.01.2022; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 20.01.2022; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 544.22
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.013

НАНОАРХИТЕКТОНИКА СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ КАК ОСНОВА СОЗДАНИЯ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ АКТУАЛЬНЫХ ЗАДАЧ МЕДИЦИНЫ И ЭКОЛОГИИ

Ольга Юрьевна Голубева¹, Юлия Александровна Аликина², Елена Юрьевна Бразовская³

^{1, 2, 3}*Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербурге, Россия*

¹*olga_isc@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4042-0718>*

²*morozowa_u_a@mail.ru*

³*brazovskaya.ics@gmail.com*

Аннотация

Показаны возможности направленного синтеза пористых алюмосиликатов — аналогов природных минералов, качественно отличающихся от них набором определенных заданных характеристик, контроль над которыми может быть осуществлен правильным подбором соответствующих условий синтеза таких соединений, основанном на знании механизма их кристаллизации, взаимной трансформации и самоорганизации. Получение синтетических пористых алюмосиликатов с заданным набором характеристик открывает широкие возможности разработки новых функциональных материалов с улучшенными свойствами, в частности, эффективных гемо- и энтеросорбентов, которые потенциально могут обладать всеми необходимыми для таких материалов требованиями (обладать высокой сорбционной емкостью в отношении белковых молекул, селективностью, нетоксичностью и гемосовместимостью), а также сорбционных материалов для решения задач экологии.

Ключевые слова:

алюмосиликаты, гидротермальный синтез, нанотрубки, наногубки, гемосорбенты, белки, метиленовый синий, токсичность

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета государственного задания Института химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук (тема № 0081-2022-0001).

Для цитирования:

Наноархитектоника слоистых алюмосиликатов как основа создания новых функциональных материалов для решения актуальных задач медицины и экологии / О. Ю. Голубева [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 74–80. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.013

Original article

NANOARCHITECTONICS OF LAYERED ALUMOSILICATES AS A BASIS FOR CREATING NEW FUNCTIONAL MATERIALS FOR SOLVING TOPICAL PROBLEMS OF MEDICINE AND ENVIRONMENT

Olga Yu. Golubeva¹, Yulia A. Alikina², Elena Yu. Brazovskaya³

^{1, 2, 3}*Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences, St.-Petersburg, Russia*

¹*olga_isc@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4042-0718>*

²*morozowa_u_a@mail.ru*

³*brazovskaya.ics@gmail.com*

Abstract

Possibilities of directed synthesis of porous aluminosilicates, analogs of natural minerals, qualitatively differing from them in a set of certain specified characteristics, which can be controlled by the correct selection of appropriate conditions for the synthesis of such compounds, based on knowledge of the mechanism of their crystallization, mutual transformation and self-organization, are shown. The production of synthetic porous aluminosilicates with a given set of characteristics opens up wide opportunities for the development of new functional materials with improved properties, in particular, effective hemo- and enterosorbents, which can potentially have all the requirements necessary for such materials - have a high sorption capacity for protein molecules, selectivity, non-toxicity and hemocompatibility, as well as materials for solving environmental problems.

Keywords:

aluminosilicates, hydrothermal synthesis, nanotubes, nanosponges, hemosorbents, toxicity

Acknowledgments:

the article was supported by the federal budget state assignment for Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences (topic No 0081-2022-0001).

For citation:

Nanoarchitectonics of layered aluminosilicates as a basis for creating new functional materials for solving topical problems of medicine and environment / O. Yu. Golubeva [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 74–80. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.013

Введение

Уникальные структурные особенности слоистых алюмосиликатов делают их перспективными материалами для использования в качестве наноконтейнеров для хранения лекарств, пористых матриц для стабилизации наночастиц и кластеров, для разработки носителей лекарств пролонгированного действия, а также в качестве энтеросорбентов. Природные минералы отличаются различным химическим и минералогическим составом, зависящим от месторождения, что сказывается на постоянстве таких характеристик, как поверхностный заряд, катионно-обменная емкость (КОЕ), структурные и микроструктурные характеристики. Это ограничивает применение природных силикатов в ряде областей, где требуется точный контроль указанных характеристик, например в катализе и медицине. Проблемы непостоянства состава и свойств природных минералов привели к поиску путей получения слоистых силикатов со структурой монтмориллонита с воспроизводимыми характеристиками. Использование синтетических материалов вместо природного сырья может рассматриваться как один из возможных путей разработки новых инновационных материалов и технологий, позволяющих решить задачи импортозамещения, в частности, при разработке новых лекарственных препаратов или форм их доставки, а также материалов для решения экологических задач, в том числе проблемы захоронения и утилизации жидких радиоактивных отходов.

Целью данной работы являлось установление основных закономерностей влияния структурных особенностей и морфологии частиц алюмосиликатов со структурами монтмориллонита и каолинита на их сорбционные характеристики и биологическую активность с целью определения возможностей их использования для решения задач медицины и экологии.

Результаты

Направленный гидротермальный синтез можно рассматривать как пример природоподобных технологий, позволяющий получать материалы, обладающие всеми достоинствами природных глинистых материалов, таких как высокая сорбционная ёмкость и способность к ионному обмену, и не обладающие их недостатками, к которым можно отнести непостоянство фазового и химического состава и, как следствие, наличие токсичности. В лаборатории химии силикатных сорбентов ИХС РАН в результате многолетних исследований механизмов кристаллизации слоистых силикатов в гидротермальных условиях, изучения их взаимной трансформации и самоорганизации определены условия получения целой линейки алюмосиликатов — аналогов природных минералов, качественно отличающихся от них набором определенных заданных характеристик, контроль над которыми может быть осуществлен правильным подбором соответствующих условий синтеза [1–6]. В качестве основных объектов исследований были выбраны слоистые силикаты со структурой монтмориллонита $\text{Na}_{2x}(\text{Al}_{2(1-x)}, \text{Mg}_{2x})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 1$), каолинита $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$ и галлуазита $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O})$. Выбранные представители алюмосиликатов представляют собой слоистые силикаты с различным чередованием алюмосиликатных слоев. Так, кристаллическая структура монтмориллонита состоит из трехслойных пакетов, содержащих два кремнекислородных тетраэдрических слоя и размещенный между ними октаэдрический слой, состоящий из катионов алюминия и магния. Кристаллическая структура каолинита и галлуазита состоит из двухслойных пакетов, содержащих один тетраэдрический кремнекислородный и один алюмокислородно-гидроксильный октаэдрический слой. По химическому составу галлуазит практически идентичен каолиниту, однако слои галлуазита разделены монослоем молекулярной воды.

Слоистые силикаты со структурой монтмориллонита $\text{Na}_{2x}(\text{Al}_{2(1-x)}, \text{Mg}_{2x})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 1$) являются одними из наиболее интересных представителей силикатов со слоистой морфологией (рис. 1), особенности структуры которых обуславливают перспективы их применения в различных областях. Молекулы полярных жидкостей могут входить в межслоевые пространства, вызывая расширение решетки в направлении оси *c* в широких пределах — от 0,96 нм (при отсутствии полярных молекул между элементарными слоями) до полного разделения слоев (экслоиации). Сотрудниками лаборатории химии силикатных сорбентов ИХС РАН была показана возможность направленного гидротермального синтеза монтмориллонита с различной морфологией, текстурой и микроструктурными характеристиками [1–3]. Кроме того, структура монтмориллонита позволяет осуществлять изоморфные замещения как в тетраэдрических, так и в октаэдрических слоях, что позволяет регулировать физико-химические

и пористо-текстурные характеристики таких соединений, их сорбционную емкость (рис. 2) и каталитическую активность, а также регулировать их морфологию. На основании изучения кинетики кристаллизации монтмориллонита установлена возможность осуществления направленного гидротермального синтеза монтмориллонита с заданными характеристиками. Изучение сорбционной емкости синтетических монтмориллонитов по отношению к органическим и неорганическим катионам, а также к лекарственным препаратам показало их явные преимущества перед природными аналогами.

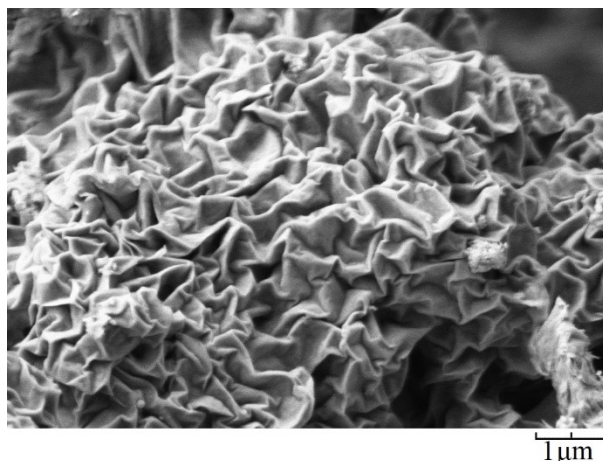


Рис. 1. Электронная микрофотография образца слоистого силиката со структурой монтмориллонита

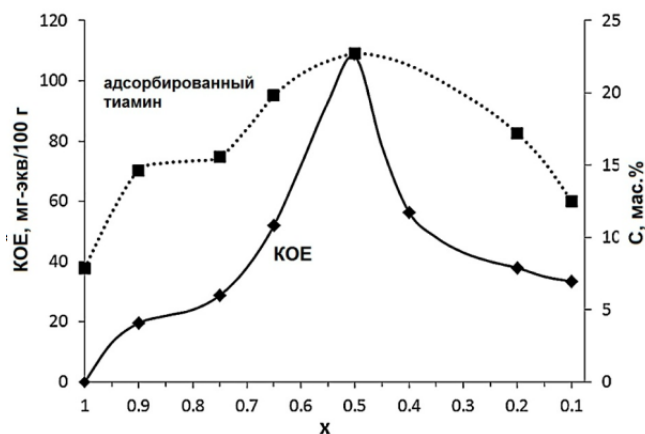


Рис. 2. Корреляция характера изменения КОЕ и количества адсорбированного тиамина в зависимости от состава монтмориллонита $\text{Na}_{2x}(\text{Al}_{2(1-x)}\text{Mg}_{2x})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x \leq 1$)

Слоистые силикаты подгруппы каолинита являются одними из немногих представителей слоистых силикатов, способных формировать нанотрубчатую морфологию как основную. При этом, в отличие от другого представителя слоистых силикатов с нанотрубчатой морфологией — хризотила, галлуазит считается малотоксичным, что делает его перспективным для медицинского применения. Кроме того, слоистые силикаты со структурой галлуазита и каолинита в природе формируют еще целый ряд морфологий, которые в силу сложностей с их выделением очень мало изучены. Проведены детальные исследования механизмов кристаллизации, влияния условий гидротермального синтеза на ход кристаллизации и морфологию слоистых силикатов со структурами галлуазита и каолинита, а также исследованы условия взаимной трансформации слоистых наноструктур с различной морфологией. Определены оптимальные условия синтеза алюмосиликатов подгруппы каолинита с заданной морфологией частиц — пластинчатой, сферической, губчатой и трубчатой (рис. 3). Установлено, что сорбционные свойства алюмосиликатов подгруппы каолинита определяются морфологией частиц (рис. 4). Так, наибольшей сорбционной ёмкостью по отношению к катионному красителю метиленовому голубому обладают образцы со сферической морфологией, а наименьшей — с трубчатой и пластинчатой. Впервые в гидротермальных условиях получены алюмосиликаты со структурой галлуазита ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) с неописанной ранее наногубчатой морфологией [6], а также с мало изученной сферической морфологией. Впервые была показана возможность одностадийного получения без применения органических и иных модификаторов соединений со структурой галлуазита со значениями удельной поверхностью (350–470 м²/г и выше) с наногубчатой морфологией, способных эффективно сорбировать как положительно, так и отрицательно заряженные ионы из водных растворов. Исследования показали, что по своим сорбционным характеристикам синтезированный наногубчатый алюмосиликат превосходит не только природные структурные аналоги и синтетические алюмосиликаты другой морфологии, но и ряд известных промышленных сорбентов. Характеристики данных материалов позволяют предполагать их перспективность для получения универсальных сорбентов широкого назначения, в том числе гемосорбентов.

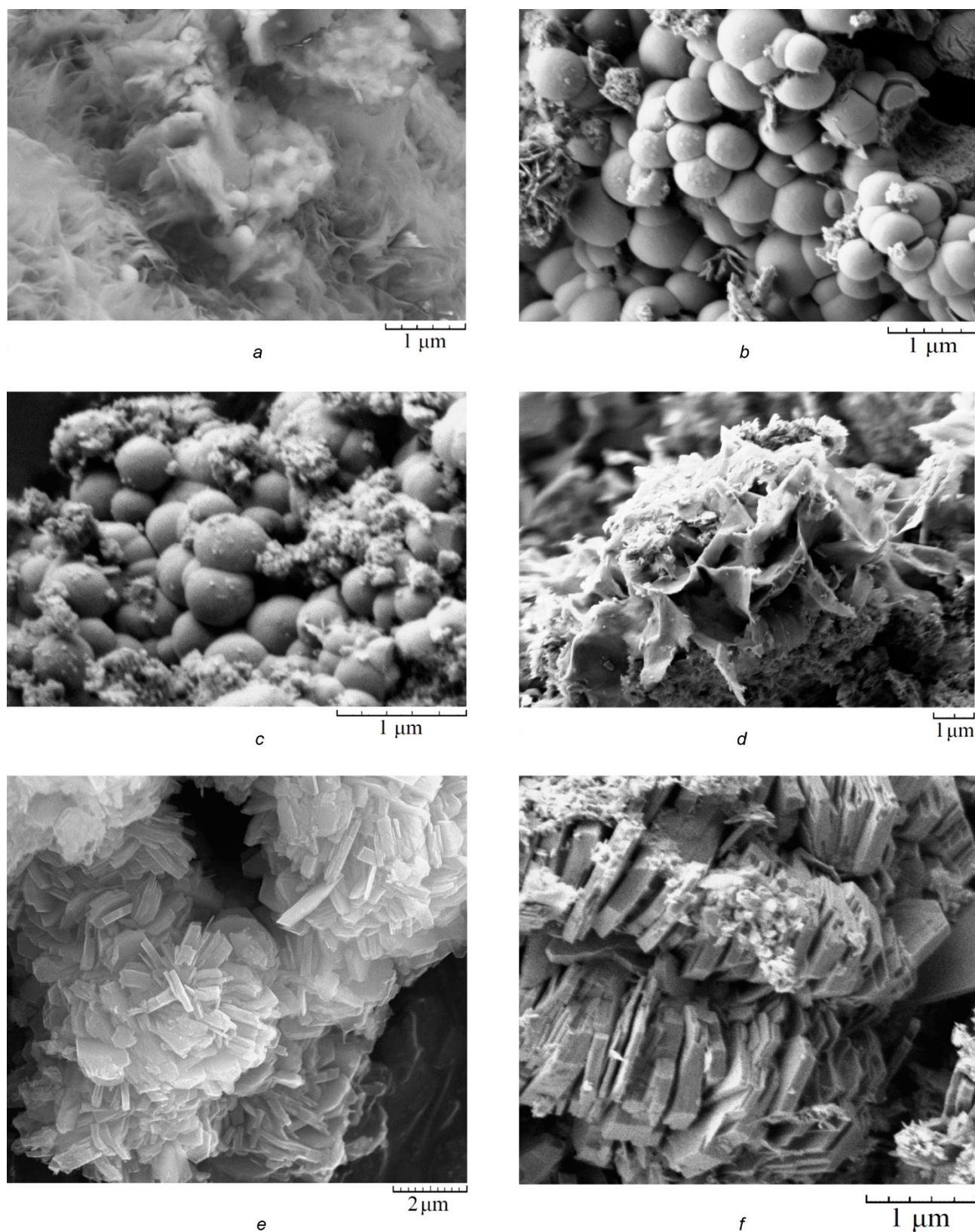


Рис. 3. СЭМ изображения образцов алюмосиликатов подгруппы каолинита, синтезированных в различных условиях:
a — 200 °С, 7 сут; *b* — 220 °С, 5 сут; *c* — 220 °С, 21 сут; *d* — 350 °С, 2 сут; *e* — 350 °С, 3 сут; *f* — 370 °С, 3 сут

На рисунке 5 приведены результаты исследования зависимости ζ -потенциала от pH для синтетических алюмосиликатов группы каолинита различной морфологии, а также их сравнение с образцом природного галлуазита с нанотрубчатой морфологией. Результаты показывают, что все образцы изменяют заряд поверхности с отрицательного на положительный по мере уменьшения значений pH среды от 10 до 2. При этом наиболее ярко данный эффект представлен в случае алюмосиликатов с губчатой морфологией частиц (ζ -потенциал меняется от -39,97 до 13,52 мВ). Природные нанотрубки галлуазита имеют отрицательный заряд поверхности во всем исследованном диапазоне pH, при этом отрицательный ζ -потенциал поверхности в щелочной среде у образцов нанотрубок в два раза превышает отрицательный ζ -потенциал поверхности образцов со сферической и пластинчатой морфологиями. Это свидетельствует о высоком сорбционном потенциале частиц с данной морфологией в отношении положительно заряженных ионов в водных растворах с нейтральными и щелочными значениями pH.

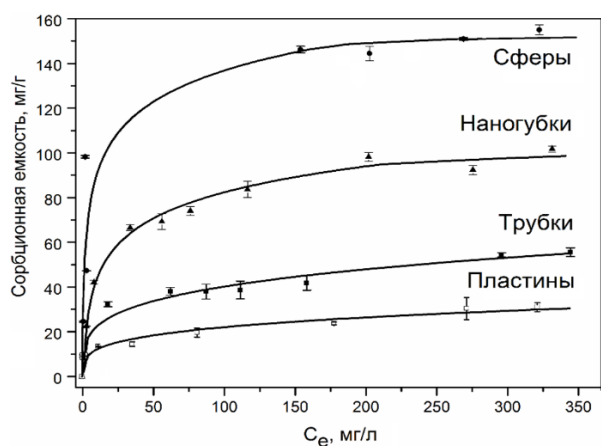


Рис. 4. Изотермы адсорбции метиленового голубого алюмосиликатами подгруппы каолинита с различной морфологией частиц

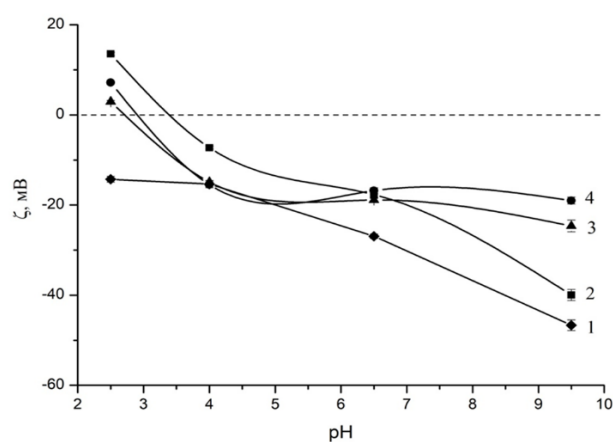


Рис. 5. Зависимость ζ -потенциала от pH среды для алюмосиликатов с различной морфологией частиц: 1 — трубчатой; 2 — губчатой; 3 — пластинчатой; 4 — сферической морфологиями

С целью разработки новых эффективных медицинских сорбентов на основе синтезированных алюмосиликатов изучали сорбционную способность образцов в отношении белков-маркеров — окситоцина (маркер низкомолекулярных белков, молекулярная масса 1 кДа), альбумина (маркер средномолекулярных белков, молекулярная масса 67–69 кДа) и иммуноглобулина (молекулярная масса 150 кДа). В качестве образца сравнения использовался коммерческий образец активированного угля (марка DARCO®, Fluka, M = 12,01 г/моль, ч. д. а.), как наиболее широко используемый гемосорбент.

Адсорбционные свойства образцов по отношению к белковым молекулам (окситоцину, альбумину и иммуноглобулину) изучали в статических условиях из растворов белков в среде синтетической биологической жидкости (СБЖ). Эксперименты проводились при комнатной температуре (25 ± 1 °C), что соответствует условиям проведения процедуры гемосорбции. Исследование равновесной адсорбции белков проводили при начальной концентрации белка в интервале от 1 до 10 МЕ (16,7 до 167 мг/л). Концентрацию белка определяли с помощью абсорбционной спектроскопии в УФ-видимой области (Shimadzu UV-2600/2700, Shimadzu Europa GmbH) по оптической плотности при длине волны 231 (окситоцин), 278 (альбумин) и 279 (иммуноглобулин) нм.

Исследована сорбционная емкость исследуемых сорбентов в отношении щелочных катионов (Na и K) и витаминов (B1 и B12). Щелочные катионы и витамины являются важными микроэлементами, входящими в состав крови и влияющими на состояние сердечно-сосудистой и других систем человека. Натрий, калий, кальций и магний играют центральную роль в нормальной регуляции артериального давления. Содержание катионов натрия и калия (в ммоль/л) в растворах СБЖ после контакта с образцами сорбента в течение 1 ч определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (Thermo Scientific iCE 3000, США). Содержание катионов в исходных растворах СБЖ соответствовало референсным значениям содержания катионов натрия и калия в плазме крови человека и составляло 142 и 3,43 ммоль/л соответственно.

На рисунке 6 представлены изотермы адсорбции альбумина исследуемыми образцами алюмосиликатов различного химического состава и с различной морфологией частиц. Установлено, что наибольшей сорбционной ёмкостью обладают слоистые силикаты со структурой монтмориллонита, в 4–6 раз превышающей сорбционную емкость активированного угля. Сорбционная емкость алюмосиликатов подгруппы каолинита определяется морфологией частиц. Аналогичные зависимости были получены и для других исследованных белков — иммуноглобулина и окситоцина. Все исследуемые образцы не сорбировали витамины и катионы натрия и калия из растворов, моделирующих плазму крови.

Учитывая результаты исследования гемолитической активности образцов, представленной на рис. 7, можно сделать выводы о том, что при концентрациях образцов до 2 мг/мл алюмосиликаты со структурой монтмориллонита без алюминия (MT-A10), а также алюмосиликаты подгруппы каолинита со сферической и наногубчатой морфологиями можно рассматривать как перспективные материалы для разработки на их основе сорбентов медицинского назначения. Монтмориллониты с высоким содержанием алюминия, несмотря на их высокую сорбционную емкость, обладают значительной токсичностью в отношении клеток крови и могут рассматриваться как перспективные материалы для решения задач экологии. Алюмосиликаты подгруппы каолинита с трубчатой морфологией обладают невысокой сорбционной емкостью и значительной токсичностью, что не позволяет рекомендовать их для использования в медицине.

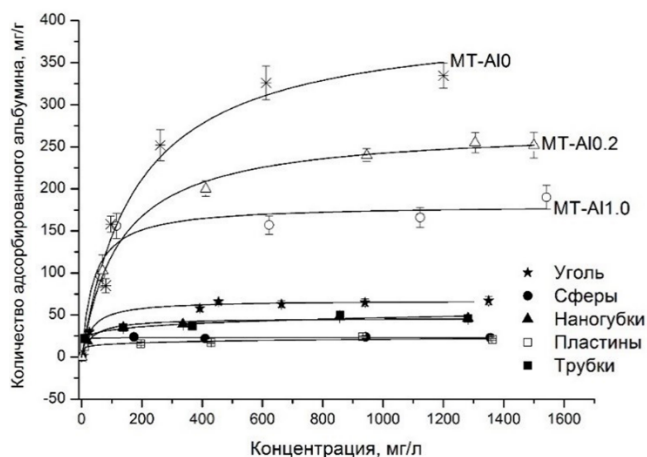


Рис. 6. Изотермы адсорбции альбумина исследуемыми алюмосиликатами: MT-A10, MT-A10.2, MT-A11 — образцы монтмориллонита с различным содержанием алюминия

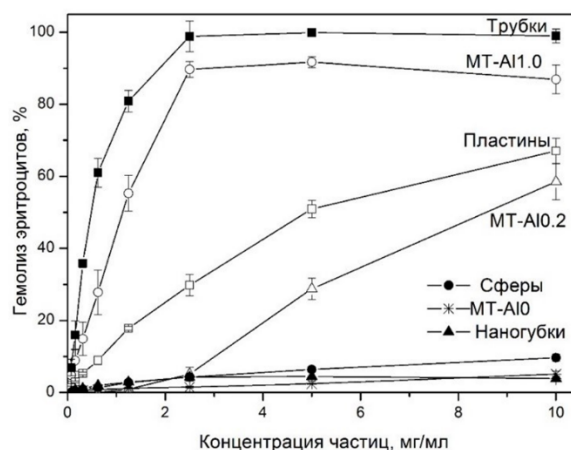


Рис. 7. Гемолитическая активность исследуемых образцов в зависимости от их концентрации и морфологии частиц

Выводы

В условиях направленного гидротермального синтеза могут быть получены слоистые алюмосиликаты с заданными характеристиками — определенным химическим составом, пористо-текстурными характеристиками и морфологией частиц. Возможность контроля и варьирования характеристик алюмосиликатов позволяет получать функциональные материалы с заданным комплексом свойств, в частности с высокой сорбционной емкостью и отсутствием токсичности, для решения актуальных задач медицины и экологии.

Список источников

1. Golubeva O. Yu. Effect of synthesis conditions on hydrothermal crystallization, textural characteristics and morphology of aluminum-magnesium montmorillonite // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016. V. 224. P. 271–276.
2. Golubeva O. Yu., Ul'yanova N. Yu., Kostyreva T. G., Drozdova I. A., Mokeev M. V. Synthetic nanoclays with the structure of montmorillonite: preparation, structure and physico-chemical properties // *Glass Physics and Chemistry*. 2013. V. 39. N 5. P. 533–539.
3. Golubeva O. Yu., Pavlova S. V. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by synthetic montmorillonites of different compositions // *Glass Physics and Chemistry*. 2016. V. 42. N 2. P. 207–213.

4. Golubeva O. Yu., Alikina Yu. A., Brazovskaya E. Yu., Vasilenko N. M. Adsorption properties and hemolytic activity of porous aluminosilicates in a simulated body fluid // *ChemEngineering*. 2022, 6 (5), 78, <https://doi.org/10.3390/chemengineering6050078>
5. Golubeva O. Yu., Alikina Yu. A., Brazovskaya E. Yu. Particles Morphology Impact on Cytotoxicity, Hemolytic Activity and Sorption Properties of Porous Aluminosilicates of Kaolinite Group. *Nanomaterials* (Basel). 2022, 12, 2559. doi: 10.3390/nano12152559
6. Golubeva O. Yu., Alikina Yu. A., Khamova T. V., Vladimirov E. V. Aluminosilicate nanosponges: synthesis, properties, and application prospects // *Inorg. Chem.* 2021, 60, 22, 17008–17018. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02122>

References

1. Golubeva O. Yu. Effect of synthesis conditions on hydrothermal crystallization, textural characteristics and morphology of aluminum-magnesium montmorillonite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, vol. 224, pp. 271–276.
2. Golubeva O. Yu., Ul'yanova N. Yu., Kostyreva T. G., Drozdova I. A., Mokeev M. V. Synthetic nanoclays with the structure of montmorillonite: preparation, structure and physic-chemical properties. *Glass Physics and Chemistry*, 2013, vol. 39, pp. 533–539.
3. Golubeva O. Yu., Pavlova S. V. Adsorption of methylen blue from aqueous solutions by synthetic montmorillonites of different compositions. *Glass Physics and Chemistry*, 2016, vol. 42, pp. 207–213.
4. Golubeva O. Yu., Alikina Yu. A., Brazovskaya E. Yu., Vasilenko N. M. Adsorption properties and hemolytic activity of porous aluminosilicates in a simulated body fluid. *ChemEngineering*, 2022, vol. 6, pp. 78. <https://doi.org/10.3390/chemengineering6050078>
5. Golubeva O. Yu., Alikina Yu. A., Brazovskaya E. Yu. Particles Morphology Impact on Cytotoxicity, Hemolytic Activity and Sorption Properties of Porous Aluminosilicates of Kaolinite Group. *Nanomaterials* (Basel), 2022, vol. 12, pp. 2559. doi: 10.3390/nano12152559
6. Golubeva O. Yu., Alikina Yu. A., Khamova T. V., Vladimirov E. V. Aluminosilicate nanosponges: synthesis, properties, and application prospects. *Inorg. Chem.*, 2021, vol. 60, pp. 17008–17018. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02122>

Информация об авторах

О. Ю. Голубева — доктор химических наук, заведующая лабораторией;
Ю. А. Аликина — кандидат химических наук, научный сотрудник;
Е. Ю. Бразовская — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

O. Yu. Golubeva — Doctor of Chemical Sciences, Head of the Laboratory;
Yu. A. Alikina — Candidate of Chemical Sciences, Researcher;
E. Yu. Brazovskaya — Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 13.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 13.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 661.257:620.9
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.014

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ПОСТРОЕНИЕ ФОРМАЛИЗОВАННОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИ АВТОНОМНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА ПРИМЕРЕ СЕРНОКИСЛОТНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Александр Сергеевич Андреев¹, Константин Васильевич Аксенчик²

^{1, 2}Череповецкий государственный университет, Череповец, Россия

¹asandreev@chsu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2244-1590>

²kvaksenchik@chsu.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8096-0674>

Аннотация

Осуществлен поиск путей повышения энерготехнологичности и экологической безопасности сернокислотной системы, выделены ее функциональные подсистемы, для которых протекающие в них процессы и возможность их применения в заданных условиях можно исследовать независимо.

Ключевые слова:

энерготехнологическая система, тепловая энергия, сернокислотное производство, серная кислота, ресурсосбережение, энергосбережение

Для цитирования:

Андреев А. С., Аксенчик К. В. Постановка задачи и построение формализованной энергетически автономной технологической системы на примере сернокислотного производства // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 81–84. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.014

Original article

PROBLEM STATEMENT AND CONSTRUCTION OF A FORMALIZED ENERGETICALLY AUTONOMOUS TECHNOLOGICAL SYSTEM ON THE EXAMPLE OF SULFURIC ACID PRODUCTION

Aleksandr S. Andreev¹, Konstantin V. Aksenchik²

^{1, 2}Cherepovets State University, Cherepovets, Russia

¹asandreev@chsu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2244-1590>

²kvaksenchik@chsu.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8096-0674>

Abstract

The article searches for ways to improve the energy technological effectiveness and environmental safety of the sulfuric acid system, identifies its functional subsystems for which the processes occurring in them and the possibility of their application under given conditions can be independently investigated.

Keywords:

energy technology system, thermal energy, sulfuric acid production, sulfuric acid, resource saving, energy saving

For citation:

Andreev A. S., Aksenchik K. V. Problem statement and construction of a formalized energetically autonomous technological system on the example of sulfuric acid production // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 81–84. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.014

Введение

Серная кислота находит широкое применение в экономике страны при производстве самых разнообразных веществ и материалов. Как и любая химико-технологическая система экзотермического преобразования веществ, сернокислотное производство одновременно является системой, генерирующей тепловую энергию, которая проявляется в виде теплового эффекта, сопровождающего целевой процесс. Если исходить из общего подхода, то изначально подобные системы следует определить как энерготехнологические.

Целью данной работы являлся поиск путей повышения энерготехнологичности сернокислотных систем.

Проблема ресурсо- и энергосбережения в химической технологии относится к приоритетной. Достижение поставленной цели при ее решении позволяет одновременно снижать негативное влияние технологических систем на окружающую среду, обусловленное как вредными производственными выбросами веществ, так и выбросами неиспользованной тепловой энергии.

Создание экологически безопасных энерготехнологических систем в первую очередь должно базироваться на принципе рециркуляции, то есть на организации технологических процессов по циклическим схемам. При этом должно максимально обеспечиваться замыкание не только технологических, но и энергетических потоков, позволяющее создавать энергетически автономные химико-технологические системы.

Метод

Поставленная задача должна решаться на основе системного метода (системного подхода). Системное исследование любого производственного процесса проводится по универсальной технологии, в основу которой заложен этап формализации и этап декомпозиции.

Формализация — это этап обобщения, то есть отнесение объекта исследования к какому-либо классу подобных объектов. На рассматриваемом уровне построения энерготехнологической системы мы относим сернокислотное производство к обширному классу химико-технологических систем экзотермического преобразования веществ.

Характерно, что многие определяющие параметры и свойства подобных систем уже известны специалистам. Известны и технологические функции, которые в той ли иной мере реализованы и опробованы на практике. Принимаем, что на данном уровне построения системы глубина формализации для нас является достаточной и пока не требует дополнительной конкретизации.

Под *декомпозицией* понимается представление (моделирование) структуры производства. Важно, что при декомпозиции нельзя нарушать логической целостности изучаемой системы как взаимосвязанных функциональных элементов. Вместе с тем, для подсистем должна предполагаться принципиальная возможность их функционального независимого существования. Это позволяет, задав граничные условия, *каждую из подсистем исследовать (моделировать) независимо* от других подсистем.

Важно подчеркнуть, что при построении новых систем они должны синтезироваться из проверенных на работоспособность подсистем (функций). Из этого следует, что различные системы класса подобных объектов должны как минимум реализовывать одинаковые функции.

Выделение функциональных подсистем и выбор определяющих параметров

Придерживаясь проведенной выше вербальной постановки задачи, выделим *определяющие функции системы*, которые могут служить базой для оценки возможностей и проектирования энергетически автономного и экологически безопасного производства.

В любой химико-технологической системе необходимо стремиться к максимальной интенсивности. Для достижения этой цели следует максимально повышать концентрацию исходных реагирующих веществ и уменьшать их общий объем повышением давления в системе. При этом одновременно снижаются потери, связанные с пространственной неоднородностью, характерной для реакторов больших объемов.

Применительно к сернокислотному производству следует стремиться к использованию кислорода и максимальному повышению концентрации диоксида серы в процессе его окисления на катализаторе. Из этого возникает необходимость решения проблемы интенсификации обжига серосодержащего сырья, например серы. Отсюда *первая определяющая функция — интенсификация процесса сжигания серы с применением кислорода*. Одним из путей решения этой проблемы является использование технологии барботажно-кипящего слоя. С информацией о новом способе дегазации жидкой серы можно ознакомиться, например, в [1].

Использование катализаторов при окислении диоксида серы накладывает ограничение на его максимальную рабочую концентрацию при реализации традиционной прямоточной схемы ДК–ДА. Опыт показывает, что из-за перегрева и инактивации катализатора максимальная концентрация диоксида серы на входе в контактный аппарат фактически не может превышать 12 об. %.

Радикальным путем решения этой проблемы является использование принципа рециркуляции, позволяющего реализовать процесс окисления диоксида серы по циклической схеме. Но в этом случае резко возрастут энергетические затраты на транспортировку газовых потоков в системе. Рациональным путем решения возникшей сопутствующей проблемы может стать преобразование

тепловой энергии, выделяющейся при химических превращениях, в электроэнергию и ее использование для транспортировки газовых потоков, а также для их компримирования.

Итак, наделение проектируемой серноокислотной системы функцией *интенсификации процесса сжигания серы*, функцией *организации процесса окисления диоксида серы с применением кислорода по циклической схеме при повышенном давлении* и функцией *преобразования тепловой энергии химических превращений в электрическую энергию* позволяет создать энергетически автономную, интенсивную серноокислотную систему. Проведенные балансные расчеты говорят о том, что электрической энергии, получаемой от преобразования тепловой энергии высокого потенциала, вполне достаточно для замыкания технологических и энергетических потоков, а также для создания интенсивной, энергетически автономной серноокислотной системы.

Если проанализировать достижения низкотемпературной энергетики, то можно указать на возможность применения в серноокислотной системе теплосилового двигателя, работающего на тепловой энергии экзотермических процессов абсорбции триоксида серы либо на конденсации серной кислоты. Особый интерес представляет использование низкотемпературного тепла для получения холода в абсорбционных холодильных установках. Применение таких установок позволяет делегировать в проектируемую систему достоинства традиционных прямоточных систем, передав им *функцию санитарной установки*. Такие установки одновременно выполняют функцию сброса в окружающую среду инертных примесей, которые в процессе работы накапливаются в циклической системе.

Техническая реализация определяющих функций системы

Техническая реализация определяющих функций системы допускает различные альтернативы при их синтезе в производство. В качестве некоторой конкретизации предлагаемой формализованной серноокислотной системы целесообразно выделить ее функциональные блоки, для которых исследование протекающих в них процессов и оценку возможности применения в конкретных условиях можно проводить самостоятельно: 1) блок кислородной станции; 2) блок перемещения и компримирования газовых потоков; 3) блок подготовки исходной концентрированной газовой смеси; 4) блок химических превращений в рецикле; 5) блок преобразования тепловой энергии химических превращений; 6) блок холодильной установки и фракционной конденсации технологического газа; 7) блок санитарной установки.

В заключение следует отметить, что исследовательские работы в рассмотренном направлении проводились на кафедре катализаторов Ленинградского технологического института имени Ленсовета под руководством докторов технических наук И. П. Мухленова и В. Е. Сороко еще на рубеже 1970–1980-х гг. На некоторые подходы, отраженные в статье, обращалось внимание, например, в публикации [2]. Во всяком случае, считаем необходимым напомнить о тех исследованиях, которые, на наш взгляд, в полной мере соответствуют современному уровню и могут быть использованы при разработке и проектировании серноокислотных систем сегодняшнего дня.

Выводы

Представленная модель в виде взаимосвязи функции интенсификации процесса сжигания серы, функции организации процесса окисления диоксида серы с применением кислорода по циклической схеме при повышенном давлении и функции преобразования тепловой энергии химических превращений в электрическую энергию позволяет проектировать энергетически автономную, интенсивную серноокислотную систему.

Список источников

1. Капустин С. И., Пшегорский А. А., Сасина Т. И. Новый способ дегазации жидкой серы с применением «дегазатор-окислителя» на астраханском газоперерабатывающем заводе // Изв. высш. учеб. завед. Серия: Химия и хим. технология. 2006. Т. 49, № 10. С. 109–112.
2. Андреев А. С., Сороко В. Е., Мухленов И. П., Коновалов В. А., Вениаминова Г. Н. Анализ циркуляционных систем производства серной кислоты // Технология катализаторов и катализ: межвуз. сб. науч. тр. Л., 1981. С. 67–91.

References

1. Kapustin S. I., Pshegorsky A. A., Sasina T. I. Novyj sposob degazacii zhidkoj sery s primenenie “degazator-okislitelja” na astrahanskom gazopererabatyvajushhem zavode [A new method of liquid sulfur degassing with the use of a “degassing oxidizer” at the Astrakhan gas processing plant]. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [News of higher educational institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology], 2006, vol. 49, No. 10, pp. 109–112. (In Russ.).
2. Andreev A. S., Soroko V. E., Mukhlenov I. P., Konovalov V. A., Veniaminova G. N. Analiz cirkuljacionnyh sistem proizvodstva sernoj kisloty [Analysis of circulating systems of sulfuric acid production]. *Tehnologija katalizatorov i kataliz: mezhvuzovskij sbornik nauchnyj trudov* [Catalyst technology and catalysis: Interuniversity Collection of Scientific Papers]. Leningrad, 1981, pp. 67–91. (In Russ.).

Информация об авторах

А. С. Андреев — кандидат технических наук, доцент;

К. В. Аксенчик — кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой.

Information about the authors

A. S. Andreev — PhD (Technic), Associate Professor;

K. V. Aksenchik — PhD (Technic), Associate Professor, Head of the Department.

Статья поступила в редакцию 20.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 20.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 667.622.1
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.015

КИСЛОТНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРОВСКИТА В РЕАКТОРЕ С ПОГРУЖНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

**Анатолий Григорьевич Артеменков¹, Лидия Георгиевна Герасимова²,
Юлия Германовна Быченя³, Елена Васильевна Кузнецова⁴**

^{1, 2, 3, 4}*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия*

¹*a.artemenkov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8428-0833>*

²*l.gerasimova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7609-4651>*

³*y.bychenya@ksc.ru*

⁴*e.kuznetsova@ksc.ru*

Аннотация

Показано, что сернокислотное разложение смеси перовскитового (ПК) и сфенового (СК) концентратов, полученных из комплексного сырья Кольского полуострова, содержащего Ti, Nb, Ta, редкоземельные металлы (РЗМ) и др., возможно проводить как в классических типах химических реакторов с подводом тепла через теплообменные поверхности в виде рубашек, ТЭНами, так и электротокком с помощью погружных металлических электродов. Установлены параметры процессов, при которых извлечение титана (IV) в сернокислотные растворы достигает 85–90 % по TiO₂.

Ключевые слова:

Перовскитовый концентрат, сфеновый концентрат, сернокислотное разложение, диоксид титана, титан (IV), смесь перовскита и сфена, электрохимический реактор

Для цитирования:

Кислотное разложение перовскита в реакторе с погружными электродами / А. Г. Артеменков [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 85–87.
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.015

Original article

ACID DECOMPOSITION OF PEROVSKITE IN A REACTOR WITH SUBMERSIBLE ELECTRODES

Anatoly G. Artemenkov¹, Lidia G. Gerasimova², Yulia G. Bychenya³, Elena V. Kuznetsova⁴

^{1, 2, 3, 4}*I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials
of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

¹*a.artemenkov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8428-0833>*

²*l.gerasimova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7609-4651>*

³*y.bychenya@ksc.ru*

⁴*e.kuznetsova@ksc.ru*

Abstract:

It is shown that sulfuric acid decomposition of a mixture of perovskite (PC) and sphene (SC) concentrates obtained from the complex raw materials of the Kola Peninsula containing Ti, Nb, Ta, REM, etc., can be carried out both in classical types of chemical reactors with heat supply through heat exchange surfaces in the form of jackets, heating elements, and electric current using submersible metal electrodes. The parameters of the processes in which the extraction of titanium (IV) into sulfuric acid solutions reaches 85-90% are established

Keywords:

perovskite concentrate, sphene concentrate, sulfuric acid decomposition, titanium dioxide, titanium (IV), mixture of perovskite and sphene, electrochemical reactor

For citation:

Acid decomposition of perovskite in a reactor with submersible electrodes / A. G. Artemenkov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 85–87.
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.015

Введение

Предпосылкой для реализации предлагаемого способа, основанного на использовании электродного обогрева сернокислотных суспензий, является то, что возможно создание надёжного металлического аппарата, футерованного кислотостойким кирпичом, для вскрытия эндотермических концентратов различными кислотами, в которых подвод заданного количества тепла осуществляется с помощью электрического разряда между электродами. Эксплуатация таких реакторов может иметь преимущества

по их высокой надёжности и эффективности по сравнению с традиционно используемыми реакторами для вскрытия эндотермических минеральных концентратов. Это металлические эмалированные реакторы с обогревом паром, металлические, футерованные кислотостойким кирпичом, с обогревом ТЭНами или паром, которые часто выходят из строя в связи с агрессивностью минеральных кислот при высоких температурах, из-за температурных перепадов на эмалированных покрытиях образуются сколы и др.

Методики и результаты

Исследован вариант проведения основной стадии сернокислотной технологии смеси концентратов в реакторе с погружными электродами, обогрев которого осуществляется посредством электрического разряда между электродами. Материал металлических электродов — титан или ниобий. Этот приём позволяет достичь высокой степени извлечения титана (IV) в жидкую фазу — 88–98 % по TiO_2 при массовом отношении концентратов в смеси перовскит : сфен = 4 : 1 — 3 : 2. Полученная в указанных условиях суспензия является прекурсором для дальнейшей переработки с получением титаносодержащей и редкометалльной продукции. Результаты проведённых исследований позволяют определить направления дальнейшего научного и практического поиска в области переработки титано-редкометалльного сырья Кольского полуострова.

Показано, что электрические разряды способствуют более активному разрушению решёток минералов смеси ПК + СК и повышению перехода титана (IV) в титаносодержащий раствор в случае взаимодействия с 45–65 % H_2SO_4 до 95–98 %, что заметно выше, чем при выдержке смеси ПК + СК в серной кислоте с той же концентрацией, но при обогреве реактора с помощью ТЭНа — 60–66 % (таблица). При этом степень извлечения титана (IV) из индивидуальных концентратов также повысилась: для СК — более 96 %, для ПК — до 78 % (рис. 1).

Разложение смеси ПК + СК в одностадийном режиме при $T : V_{\text{ж}} = 1 : 3,5$

№ п/п	$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, % (г л ⁻¹)	t , °C	τ , ч	В смеси ПК + СК	C_{TiO_2} , (г л ⁻¹)	α_{TiO_2} , %	Примечание
1	45 (600)	112	16	1 : 4	85,0	60,2	Титановой фазы в осадке нет
2	45 (600)	112	16	1 : 1	91,5	64,6	То же
3	65 (1010)	130	4	1 : 4	92,8	69,7	»
4	65 (1010)	130	6	1 : 4	5,5	–	$\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, вторая фаза CaSO_4

Примечание. C_{TiO_2} — концентрация в жидкой фазе суспензии после разложения; τ — время взаимодействия; α_{TiO_2} — степень извлечения.

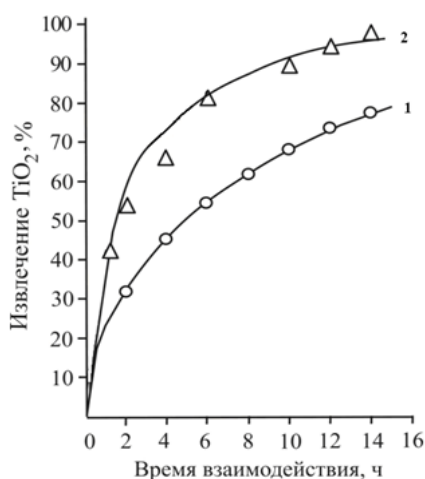


Рис. 1. Извлечение титана (IV) в жидкую фазу суспензии 45 % H_2SO_4 при $T : V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1 : 3,5$: 1 — ПК; 2 — СК. $T = 116$ °C, режим кипения

Показано, что извлечение TiO_2 в объединенный титаносодержащий раствор при использовании для сульфатизации реактора с погружными электродами при всех соотношениях СК : ПК и различных режимах сульфатизации достигает высоких значений в пределах 88–98 % (рисунки 2, 3).

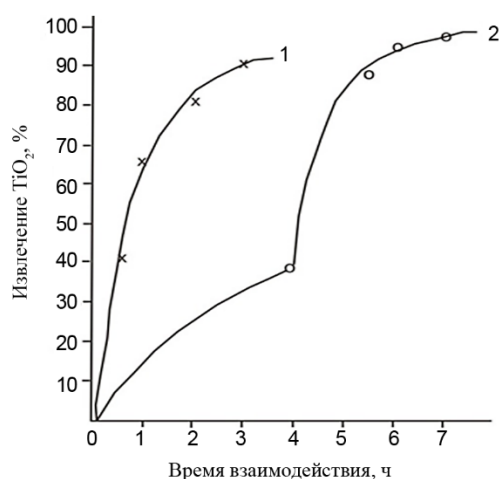


Рис. 2. Извлечение титана (IV) в жидкую фазу суспензии из смеси с массовым отношением ПК : СК = 4 : 1:
1 — 1 стд.: 80 % H₂SO₄ при T: V_{H₂SO₄} = 1 : 3,5, T = 160–170 °C, τ = 1,0 ч; 2 стд.: 65 % H₂SO₄ при T: V_{H₂SO₄} = 1 : 4,8, T = 130–140 °C, τ = 2,0 ч;
2 — 1 стд.: 45 % H₂SO₄ при T: V_{H₂SO₄} = 1 : 1,2, T = 112 °C, τ = 4,0 ч; 2 стд.: 65 % H₂SO₄ при T: V_{H₂SO₄} = 1 : 4,8, T = 130–140 °C, τ = 3,0 ч

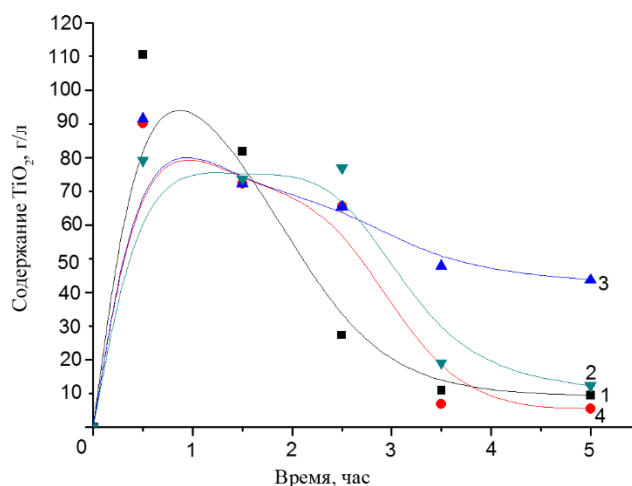


Рис. 3. Изменение содержания титана в жидкой фазе в процессе разложения коллективного сфенового и перовскитового концентратов при массовом отношении СК : ПК, %:
1 — 20 : 80; 2 — 30 : 70; 3 — 40 : 60; 4 — 50 : 50.
Извлечение TiO₂ в объединенный титансодержащий раствор соответственно 88,0; 82,2; 78,1; 80,8 %

Во всех экспериментах титансодержащая жидкая фаза, образовавшаяся после кислотной обработки смеси в течение 2,5–3,0 ч, устойчива к выделению титана (IV) в осадок, что способствует проведению дальнейших операций — охлаждению и фильтрации суспензии, получению стабильных титансодержащих растворов для последующего выделения из них титановой соли (СТМ), пригодной для получения разнообразной титансодержащей продукции, в том числе пигментного диоксида титана высокого качества.

Выводы

Предложен вариант проведения сернокислотной обработки смеси концентратов в электрохимическом реакторе, обогрев которого осуществляется посредством электрического разряда между электродами. Материал металлических электродов — титан или ниобий. Этот прием позволяет достичь высокой степени извлечения титана (IV) в жидкую фазу — 88–98 % по TiO₂ при массовом отношении концентратов в смеси перовскит : сфен = 4 : 1 — 3 : 2. Полученная в указанных условиях суспензия является прекурсором для дальнейшей переработки с получением титансодержащей и редкометалльной продукции. Результаты проведенных исследований позволяют определить направления дальнейшего научного и практического поиска в области переработки титано-редкометалльного сырья Кольского полуострова.

Информация об авторах

А. Г. Артеменков — кандидат технических наук, технолог;
Л. Г. Герасимова — доктор химических наук, главный научный сотрудник;
Ю. Г. Бычяня — технолог;
Е. В. Кузнецова — инженер-исследователь.

Information about the authors

A. G. Artemenkov — PhD (Engineering), engineer;
L. G. Gerasimova — Dr. Sc. (Engineering), senior scientist;
Yu. G. Bychenya — engineer;
E. V. Kuznetsova — research engineer.

Статья поступила в редакцию 09.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 09.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 542.61
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.016

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ ВСКРЫТИЯ ФОСФОГИПСА

Михаил Владимирович Генкин¹, Алексей Владимирович Евтушенко², Василий Сергеевич Спиридонов³, Алфия Минеровна Сафиулина⁴

^{1, 2, 3}«Объединенная химическая компания Уралхим», Москва, Россия

⁴Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А. А. Бочвара, Москва, Россия

¹genkin@uralchem.com

²evtush1@yandex.ru

³svs00@nightmail.ru

⁴AMSafiulina@bochvar.ru

Аннотация

Проведен комплекс исследований по жидкостной экстракции редкоземельных элементов из растворов вскрытия фосфогипса-полугидрата, включающий поиск экстрагента и разбавителя, исследование экстракции редкоземельных элементов и азотной кислоты, а также выбор условий селективной реэкстракции азотной кислоты и редкоземельных элементов.

Ключевые слова:

лантаниды, редкоземельные элементы, РЗЭ, технология переработки фосфогипса, фосфорорганические соединения, экстракция

Для цитирования:

Экстракционное извлечение редкоземельных металлов из растворов вскрытия фосфогипса / М. В. Генкин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 88–91. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.016

Original article

EXTRACTION RECOVERY OF RARE EARTH METALS FROM PHOSPHOGYPSUM LEACHING SOLUTIONS

Mikhail V. Genkin¹, Alexey V. Evtushenko², Vasiliy. S. Spiridonov³, Alfiya M. Safiulina⁴

^{1, 2, 3}JSC United Chemical Company Uralchem, Moscow, Russia

⁴A. A. Bochvar High-Technology Scientific Research Institute for Inorganic Materials (VNIINM), Moscow, Russia

¹genkin@uralchem.com

²evtush1@yandex.ru

³svs00@nightmail.ru

⁴AMSafiulina@bochvar.ru

Abstract

In the present work, a complex of investigations on the liquid extraction of REE from phosphogypsum leaching solutions was carried out, including the search for an extractant and diluent, a study of the extraction of REE and nitric acid, and the choice of conditions for the selective back-extraction of nitric acid and REE.

Keywords:

lanthanides, rare earth elements, REE, phosphogypsum processing technology, organophosphorus compounds, extraction

For citation:

Extraction recovery of rare earth metals from phosphogypsum leaching solutions / M. V. Genkin [и др.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 88–91. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.016

Специалистами АО «Объединенная химическая компания Уралхим» на АО «Воскресенские минеральные удобрения» разработана технология и создана опытная установка, предназначенная получения коллективного концентрата редкоземельных элементов (РЗЭ) из фосфогипса

(фосфополугидрата — ФПГ), получаемого при производстве экстракционной фосфорной кислоты. Разработанная технология состоит из следующих основных переделов: 1) вскрытие ФПГ, получение водного раствора РЗЭ; 2) жидкостная экстракция РЗЭ; 3) реэкстракция РЗЭ, получение коллективного концентрата.

Вследствие многолетних систематических исследований в области экстракции актинидов и лантанидов можно предположить, что наиболее эффективными и избирательными экстрагентами являются органические соединения на основе атомов фосфора (ФОС).

Из широкого ряда фосфорорганических нейтральных реагентов в предварительных исследованиях мы использовали три-*n*-бутилфосфат (ТБФ) и триалкилфосфиноксид (ФОР-СYANEX-923).

При использовании ТБФ в качестве экстрагента РЗЭ из раствора вскрытия фосфогипса, получаемый концентрат содержал большое количество кальция — до 75 % мас. CaSO₄ в пересчете на сухое вещество. Кроме того, ТБФ подвергается гидролизу при контакте с серной кислотой, что приводит к резкому снижению экстракционной способности ТБФ, что наблюдали при продолжительной работе промышленной установки. ФОР не имеет указанных недостатков: при его применении был получен концентрат, содержащий от 95 % мас. сульфатов РЗЭ (в пересчете на сухое вещество), следов деструкции экстрагента не наблюдалось.

Основная задача процесса экстракции в нашем технологическом процессе — максимально полно извлечь не только РЗЭ, но и азотную кислоту. Однако поставленную задачу при экстракции органическим раствором 20 об. % ФОР в керосине решить не удалось. В области малых концентраций HNO₃ до 0,2 моль/л азотная кислота практически полностью извлекается в органическую фазу. Между тем с ростом концентрации HNO₃ в водной фазе содержание ее в органической фазе не увеличивается. Экстрагент достаточно быстро насыщается HNO₃, и максимально возможное удерживание в фазе экстрагента составляет 0,5 моль/л. Можно было бы увеличить концентрацию ФОР в органическом растворе, и, очевидно, содержание азотной кислоты в фазе экстрагента было бы больше. Однако это затруднило бы ее реэкстракцию обратным водным раствором нитрата кальция.

Для решения задачи полного извлечения азотной кислоты наряду с РЗЭ было решено использовать другой органический лиганд в качестве разбавителя ФОР, который бы селективно извлекал только азотную кислоту в органическую фазу.

Известно, что соединения, относящиеся к классу кетонов, вследствие слабой электронно-донорной способности карбонильной группы, не образуют устойчивых комплексов с лантанидами. В то же время эти соединения являются достаточно эффективными экстрагентами азотной кислоты [1].

С целью выбора разбавителя, который бы наиболее полно извлекал в органическую фазу азотную кислоту, исследовали распределение HNO₃ из раствора вскрытия ФПГ, содержащего 2,32 моль/л нитрата кальция, при контакте с метилизобутилкетон (МИБК), метилтретбутиловым эфиром (МТБЭ) и метилтретбутилкетон (МТБК) в смеси с ФОР. Экстракционная способность по отношению к азотной кислоте смеси МТБЭ с ФОР выше, однако применение МТБЭ при экстракции в качестве растворителя затруднено из-за его высокой летучести. Соединения класса кетонов МТБК и МИБК менее летучи, применение их в качестве растворителей несколько снижает эффективность экстракции азотной кислоты.

Нами был проведен комплекс работ по изучению экстракции азотной кислоты и РЗЭ из раствора вскрытия фосфогипса в 10 % ФОР в МИБК. Показано, что 10 % ФОР в МИБК обладает высокой экстракционной способностью по отношению к РЗЭ и азотной кислоте. Степень извлечения за одну стадию для Се составляет около 85 %, La — 65 %, а Nd — 78 %, (Се, La, Nd — в макроколичествах). Остальные РЗЭ экстрагируются лучше, и степень извлечения в одну стадию близка к ~ 100 % (с учетом точности определения концентрации этих элементов в рафинате методом АЭС-ИСП). При этом необходимо отметить, что в органическую фазу практически не экстрагируются Mg, Al, Sr, Mn, Na, K, P, Si и S.

Методом изменения объемов фаз были получены зависимости распределения лантанидов между фазами при экстракции 10 об. % ФОР в МИБК при 20 ± 1 °С (рис. 1). Графики зависимостей распределения концентрации лантанидов между фазами при экстракции проходят через плато насыщения, а затем монотонно убывают. Эффект насыщения с последующим убыванием зависимости объясняется конкурентным взаимодействием металлов в макроколичествах, особенно катионов лантана, церия и неодима. Кроме того, протекающая наряду с металлами соэкстракция азотной кислоты также

снижает экстракционную способность системы вследствие уменьшения концентрации свободного экстрагента, что приводит также к монотонному убыванию зависимости. При низких концентрациях РЗЭ и азотной кислоты на стадии исчерпывания концентрация свободного экстрагента достаточно высока и экстракция целевых компонентов протекает независимо. С ростом концентрации азотной кислоты и РЗЭ в водном растворе возрастает конкуренция за свободный экстрагент между компонентами, что приводит к снижению эффективности экстракции только РЗЭ, в то время как эффективность экстракции азотной кислоты не снижается (рис. 2, изотерма экстракции HNO_3).

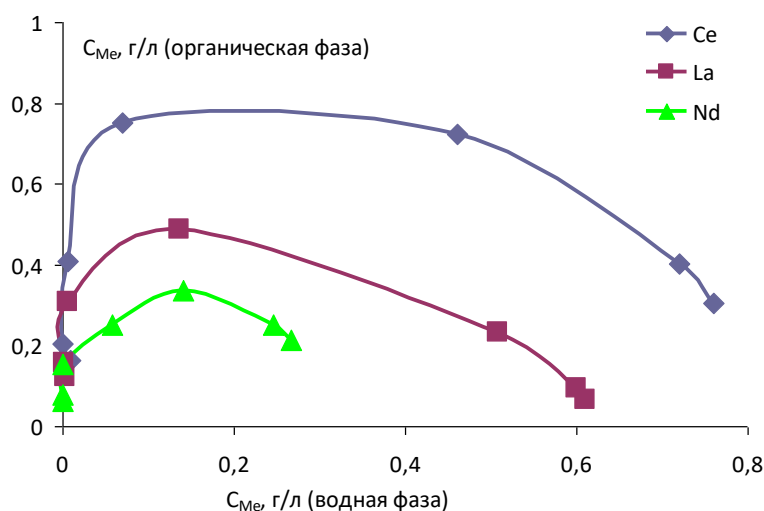


Рис. 1. Экстракция Ce(III), La(III) и Nd(III) из раствора вскрытия фосфогипса в 10 % ФОР в МИБК

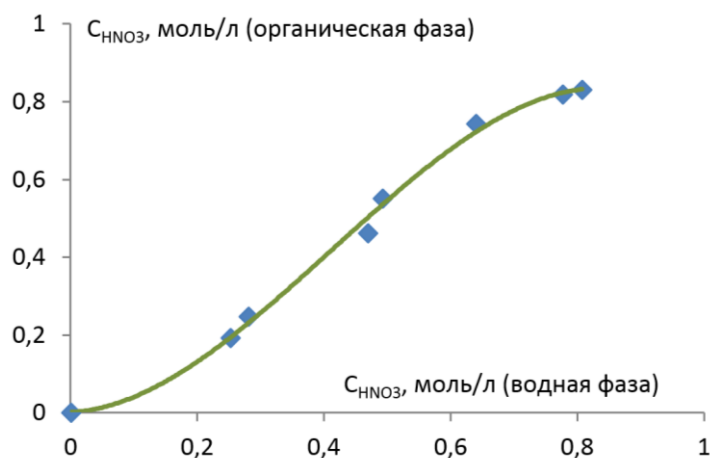
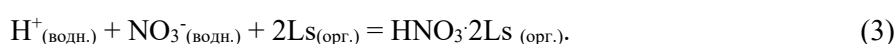
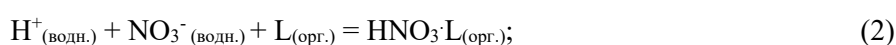
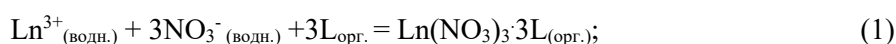


Рис. 2. Изотерма экстракции HNO_3 из раствора вскрытия фосфогипса в 10 % ФОР в МИБК

Редкоземельные элементы и азотная кислота извлекаются в органическую фазу, содержащую экстрагент, вследствие комплексообразования экстрагируемыми металлами и кислотой. Экстракция лантанидов и азотной кислоты протекает согласно уравнениям реакции (1) и (2), где [L] — ФОР [2, 3]:



Азотная кислота в органическую фазу переходит не только вследствие комплексообразования с ФОР, но и с МИБК (3, где [Ls] — МИБК). Экстракционное извлечение лантанидов МИБК не наблюдалось.

При разработке процесса реэкстракции РЗЭ была поставлена задача удержать связанную азотную кислоту в органической фазе. Вследствие этого была изучена твердофазная реэкстракция лантанидов из органической фазы с серной кислотой с концентрацией 40–60 мас. %. Наряду с РЗЭ также изучили селективную реэкстракцию азотной кислоты из нагруженной органической фазы обедненным по азотной кислоте и РЗЭ раствором, из которого также были выделены примеси фосфатов и фторидов.

Список источников

1. Танашева М. Р., Беремжанов Б. А., Торегожина Ж. Р. Изучение экстракционного равновесия в системах азотная кислота — вода — кетон // ЖПХ. 1985. № 12. С. 2701–2704.
2. Николотова З. И., Карташова Н. А. Справочник по экстракции. Экстракция нейтральными органическими соединениями / под ред. д. х. н. А. М. Розена. М.: Атомиздат, 1976. 600 с.
3. Розен А. М. Экстракция радионуклидов как раздел радиохимии и радиохимической технологии // Российский химический журнал РХО им. Д. И. Менделеева. 1996. Т. 40. 6. С. 42–53.

References

1. Tanasheva M. R., Beremjanov B. A., Toregogina G. R. Izucheniye ekstraktsionnogo sostava v istochnikakh azotnaya kislota — voda — keton [Study of extraction equilibrium in nitric acid — water — ketone systems]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 1985, Iss. 12, pp. 2701–2704. (In Russ.).
2. Nikolotova Z. I., Kartashova N. A. *Spravochnik po ekstraktsii. Ekstraktsiya neytral'nyimi organicheskimi soyedineniyami* [Extraction guide. Extraction by neutral organic compounds]. Moscow, Atomizdat, 1976, 600 p. (In Russ.).
3. Rozen A. M. Ekstraktsiya radionuklidov kak razdel radiokhimii i radiokhimicheskoy tekhnologii [Extraction of radionuclides as a branch of radiochemistry and radiochemical technology]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal RKHO im. D. I. Mendeleeva* [Russian chemical journal], 1996, vol. 40, 6, pp. 42–53. (In Russ.).

Информация об авторах

М. В. Генкин — заместитель генерального директора — директор по развитию бизнеса;
А. В. Евтушенко — кандидат химических наук, ведущий специалист;
В. С. Спиридонов — ведущий специалист;
А. М. Сафиулина — кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник.

Information about the authors

M. V. Genkin — Deputy General Director — business development director;
A. V. Evtushenko — PhD (Chemistry), Leading Specialist;
V. S. Spiridonov — Leading Specialist;
A. M. Safiulina — PhD (Chemistry), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 667.622.1
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.017

ТИТАНСОДЕРЖАЩИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ И ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Лидия Георгиевна Герасимова¹, Екатерина Сергеевна Щукина², Анатолий Иванович Николаев³

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

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

²e.shchukina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1018-0012>

³a.nikolaev@ksc.ru, <http://orcid.org/000-0002-9457-7761>

Аннотация

Природное минеральное сырье, как правило, имеет комплексный состав. Его переработка с выделением одного или двух компонентов сопровождается образованием большого количества отходов, в том числе и техногенного характера, что наносит вред окружающей среде. В связи с этим проблема его комплексной переработки является важной и сохраняет свою актуальность при постановке направлений научных исследований по усовершенствованию действующих и разработке новых технологий.

Ключевые слова:

минеральное сырье, черновой сфен, химическая переработка, сорбент, наполнители

Для цитирования:

Герасимова Л. Г., Щукина Е. С., Николаев А. И. Титансодержащие функциональные материалы из природного сырья и техногенных отходов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 92–95. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.017

Original article

TITANIUM-CONTAINING FUNCTIONAL MATERIALS FROM NATURAL RAW MATERIALS AND TECHNOGENIC WASTE

Lidia G. Gerasimova¹, Ekaterina S. Shchukina², Anatoly I. Nikolaev³

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

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

²e.shchukina@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1018-0012>

³a.nikolaev@ksc.ru, <http://orcid.org/000-0002-9457-7761>

Abstract

Natural mineral raw materials, as a rule, have a complex composition. Its processing with the release of one or two components is accompanied by the formation of a large amount of waste, including man-made, which is harmful to the environment. In this regard, the problem of its complex processing is important and remains relevant in setting the directions of scientific research to improve existing and development of new technologies.

Keywords:

mineral raw materials, rough sphene, chemical processing, sorbent, fillers

For citation:

Gerasimova L. G., Shchukina E. S., Nikolaev A. I. Titanium-containing functional materials from natural raw materials and technogenic waste // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 92–95. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.017

Введение

Природное минеральное сырье, как правило, имеет комплексный состав. Его переработка с выделением одного или двух компонентов сопровождается образованием большого количества отходов, в том числе и техногенного характера, что наносит вред окружающей среде. В связи с этим проблема его комплексной переработки является важной и сохраняет свою актуальность при постановке направлений научных исследований по усовершенствованию действующих и разработке новых технологий.

На примере одного из титаносодержащих минеральных концентратов, являющегося техногенным отходом обогащения апатитнефелиновых руд (АНР), показали возможность получения целого ряда функциональных материалов, которые используются в различных отраслях промышленности гражданского и оборонного назначения. Для исследований использовали черновой сфеновый концентрат (ЧСК) и кондиционный концентрат, полученный при химической очистке ЧСК.

Результаты

В работе [1] приведены данные по переработке ЧСК по твердофазному варианту с получением адсорбентов и цветных наполнителей строительных и лакокрасочных материалов. Путем тонкого диспергирования порошка с помощью измельчителей различного типа значительно повышается удельная поверхность материала и изменяются его оптические характеристики. Этот эффект благоприятно влияет на повышение адсорбционной активности частиц, например, по отношению к катионам хромофорных металлов, что позволяет использовать порошки в процессах очистки загрязненных растворов с последующей утилизацией их (термоотработка) в виде цветных пигментных наполнителей (рис. 1).



Рис. 1. Цветовые оттенки измельченного ЧСК, модифицированного:
 1 — Fe (III); 2 — Co; 3 — Ni; 4 — ЧСК, измельчен на шаровой мельнице (фракция 0,3–7,0 мкм)

Ниже приведена солянокислотная технологическая схема комплексной переработки ЧСК с получением нескольких продуктов (рис. 2).

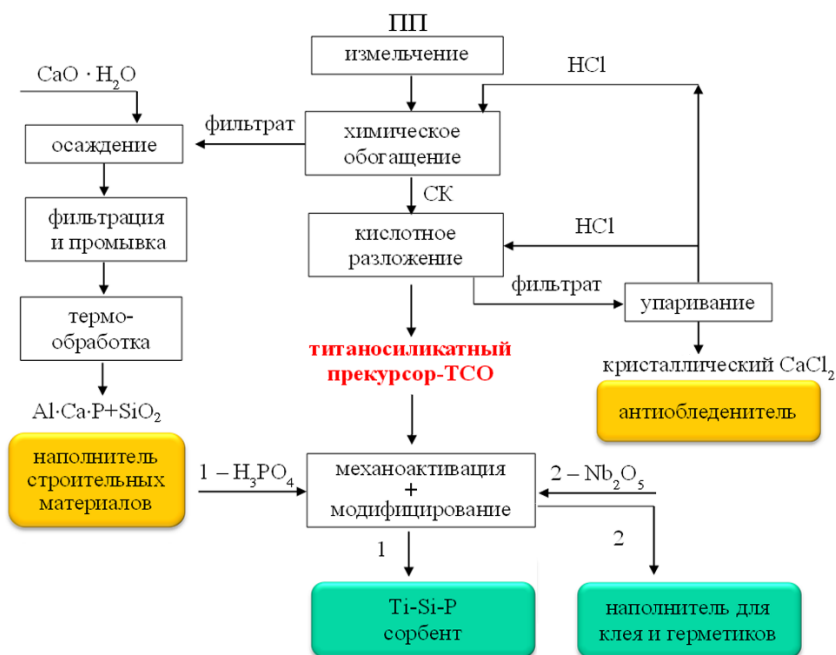


Рис. 2. Технологическая схема солянокислотной переработки ЧСК:
 ПП — ЧСК; СК — очищенный сфеновый концентрат

При реализации разработки на первой стадии происходит очистка ЧСК (на схеме ПП) от минеральных примесей нефелина и апатита, на второй стадии происходят разрушение сфенового минерала (CaTiSiO_5) и распределение компонентов в жидкую (кальций) и твердую (титан и кремний) фазы. Таким образом, формируется гидратированный осадок (ТСО), который является универсальным прекурсором для получения функциональных материалов, в частности наполнителей терморегулируемых герметизирующих средств, применяемых в судо-, авио- и ракетостроении, композиционного сорбента — кремнийсодержащего фосфата титана (КТФ), а также дополнительной продукции в виде порошка CaCl_2 (антиобледенитель) и эффективного наполнителя для строительных материалов. Разработанный способ значительно проще известных кислотных технологий, используемых для переработки сфена и титаносодержащих отходов.

При получении композиционного сорбента (КТФ) изучено влияние состава и структуры ТСО (рис. 3) на механизм кристаллизации твердой фазы при взаимодействии его с фосфорной кислотой [2]. Установлено, что в гетерогенной системе $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ с ростом $\text{C}_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ и температуры синтеза степень химического преобразования ТСО незначительна. Предварительная механоактивация их частиц заметно повышает эффективность топохимической реакции с образованием фосфата титана (рис. 4). При этом химическая активность прекурсора снижается с уменьшением в его составе аморфной составляющей в ряду: $\text{ТСО-1} > \text{ТСО-2} > \text{ТСО-3}$.

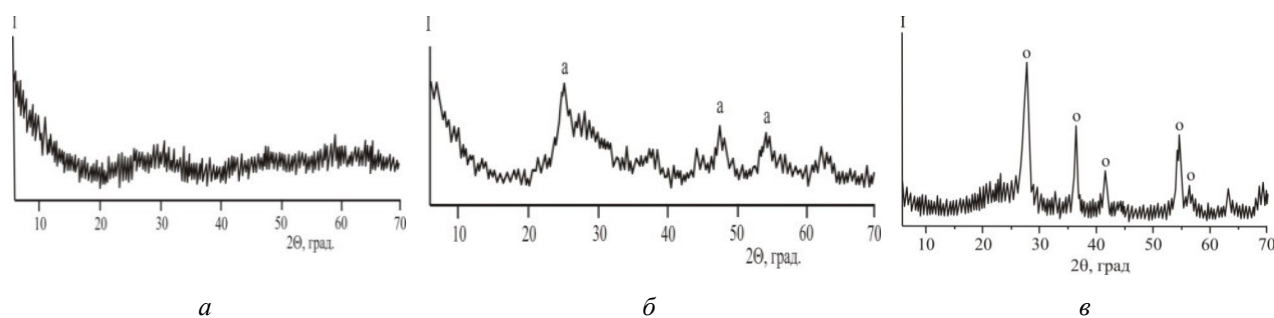


Рис. 3. Дифрактограммы прекурсоров:
a — ТСО-1; *б* — ТСО-2; *в* — ТСО-3; *а* — анатаз, *о* — рутил

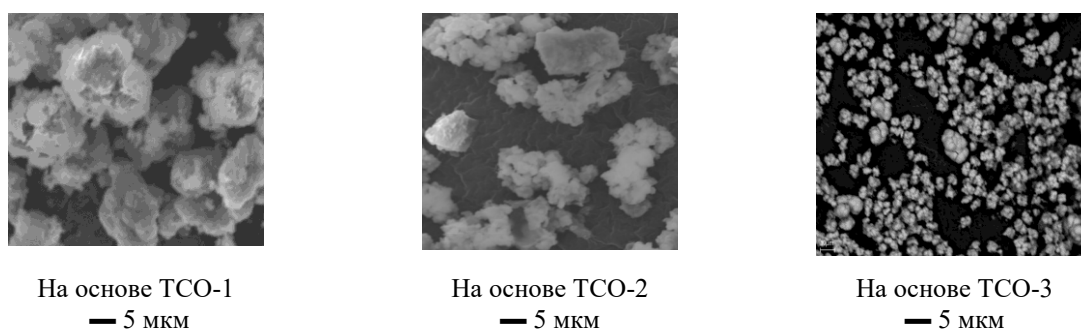


Рис. 4. СЭМ-изображение частиц композиций, полученных из ТСО, в условиях: МА исходных ТСО, синтез — 30 % (50 %) H_3PO_4

Прокаливание синтезированных аморфных композиций приводит к образованию пирофосфатов — TiP_2O_7 и $(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, что свидетельствует о присутствии в их составе титанофосфатных новообразований $\text{TiOHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (30 % H_3PO_4) и $\text{TiO}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (50 % H_3PO_4).

Выводы

Разработана комплексная технология переработки техногенного отхода АНР, основанная на двухстадийной титанокислотной обработке ЧСК, с получением целого ряда материалов, в том числе функциональных титаносодержащих наполнителей клеев и герметиков, а также эффективных сорбентов.

Показана корреляция между фазовым составом синтезированных композиций и морфологическими свойствами их частиц. Так, чем больше в составе композиции титанофосфатной фазы, тем выше показатели $S_{уд}$ и $V_{пор}$ частиц и, соответственно, выше их сорбционная емкость. В оптимальных условиях синтеза получены достаточно высокие показатели $E_{ст}$, мг/г: Sr^{2+} 45–58; Cs^{+} 110–120; Co^{2+} 33–35. Результаты исследования расширяют ассортимент технических продукта для синтеза сорбционных материалов [3].

Список источников

1. Герасимова Л. Г., Щукина Е. С., Кузьмич Ю. В., Киселев Ю. Г. Получение наполнителей для строительных материалов из черного сфенового концентрата // Труды КНЦ РАН. Серия: Естественные и гуманитарные науки. 2022. № 2 (1). С. 41–50. doi:10.37614/2549-1185.2022.1.2.005
2. Gerasimova L. G., Maslova M. V., Shchukina E. S. Synthesis of Sorption Materials from Low Grade Titanium Raw Materials // Materials. 2022. 15 (5). 1922. doi:10.3390/ma15051922
3. Патент 2754149 РФ, МПК C01G 23/00, C22B 3/10, B01J 20/02, 20/10 (2006.01). Способ переработки сфенового концентрата с получением титанофосфатной кремнийсодержащей композиции / Герасимова Л. Г., Щукина Е. С., Маслова М. В., Киселев Ю. Г.; Федер. гос. бюджетное учреждение науки Федер. исследоват. центр «Кольский научный центр РАН» (ФИЦ КНЦ РАН). № 2021106283/05 заявл. 10.03.2021., реш. о выдаче патента 15.07.2021, опубл. 30.08.2021, Бюл. № 25.

References

1. Gerasimova L. G., Shchukina E. S., Kuz'mich Yu. V., Kiselev Yu. G. Poluchenie napolnitelej dlya stroitel'nyh materialov iz chernovogo sfenovogo koncentrata. [Preparation of fillers for building materials from crude sphen concentrate]. *Trudy KNC RAN. Seriya: Estestvennye i gumanitarnye nauki* [Proceedings of the KSC RAS. Series: Natural and human sciences], 2022, no. 2 (1), pp. 41–50. DOI: 10.37614/2549-1185.2022.1.2.005
2. Gerasimova L. G., Maslova M. V., Shchukina E. S. Synthesis of Sorption Materials from Low Grade Titanium Raw Materials. *Materials*, 2022, 15 (5), 1922. DOI:10.3390/ma15051922
3. Patent [Patent] 2754149 of the Russian Federation, MPK C01G 23/00, C22B 3/10, B01J 20/02, 20/10 (2006.01). *Sposob pererabotki sfenovogo koncentrata s polucheniem titanofosfatnoj kremnijsoderzhashchej kompozicii* [Method for processing sphen concentrate to obtain titanium phosphate silicon-containing composition]. Gerasimova L. G., Shchukina E. S., Maslova M. V., Kiselev Yu. G.; Feder. gos. byudzhetnoe uchrezhdenie nauki Feder. issledovat. centr “Kol'skij nauchnyj centr RAN” [Feder. state budgetary institution of science Feder. Research. Center “Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences” (KSC RAS)]. No. 2021106283/05 appl. 10.03.2021, decision on the patent 15.07.2021, Published 30.08.2021, Bulletin No. 25.

Информация об авторах

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

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

А. И. Николаев — доктор технических наук, член-корреспондент РАН, заместитель директора по научной работе.

Information about the authors

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

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

A. I. Nikolaev — Dr. Sc. (Engineering), Corr. Member of RAS, Deputy Director for Scientific Work.

Статья поступила в редакцию 05.02.2023; одобрена после рецензирования 13.01.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 05.02.2023; approved after reviewing 13.01.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 549.632
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.018

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОСТОЙКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Евгения Михайловна Дятлова¹, Федор Иванович Пантелеенко², Ростислав Юрьевич Попов³, Александра Сергеевна Самсонова⁴

^{1, 3, 4}Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь

²Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь

³rosopov@mail.ru

Аннотация

Представлены результаты исследований возможности получения термостойких керамических изделий на основе природного глинистого сырья Республики Беларусь различного минерального состава, талька Онотского, а также синтетических глиноземсодержащих компонентов. Исследованы процессы, протекающие при синтезе керамики технического назначения, изменение фазового состава и свойств материала в процессе термообработки. Определены условия получения термостойкого материала, а также параметры его эксплуатации. На основании полученных экспериментальных данных и лабораторно-промышленных испытаний созданы предпосылки для организации производства термостойкой керамики в Республике Беларусь на основе отечественного глинистого сырья.

Ключевые слова:

термостойкая керамика, отечественное глинистое сырье, температурный коэффициент линейного расширения

Для цитирования:

Получение термостойкой керамики на основе различных природных и синтетических материалов / Е. М. Дятлова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 96–104. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.018

Original article

OBTAINING HEAT-RESISTANT CERAMICS BASED ON VARIOUS NATURAL AND SYNTHETIC MATERIALS

Evgenia M. Dyatlova¹, Fedor I. Panteleenko², Rostislav Yu. Popov³, Alexandra S. Samsonova⁴

^{1, 3, 4}Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus

²Belarusian National Technical University, Minsk, Republic of Belarus

³rosopov@mail.ru

Abstract

The paper presents the results of studies of the possibility of obtaining heat-resistant ceramic products based on natural clay raw materials of the Republic of Belarus of various mineral composition, Onotsky talc, as well as synthetic alumina-containing components. The processes occurring during the synthesis of ceramics for technical purposes, the change in the phase composition and properties of the material during heat treatment have been studied. The conditions for obtaining a heat-resistant material, as well as the parameters of its operation, are determined. On the basis of the obtained experimental data, laboratory and industrial tests, the prerequisites for organizing the production of heat-resistant ceramics in the Republic of Belarus based on domestic clay raw materials have been created.

Keywords:

heat-resistant ceramics, domestic clay raw materials, linear expansion temperature coefficient

For citation:

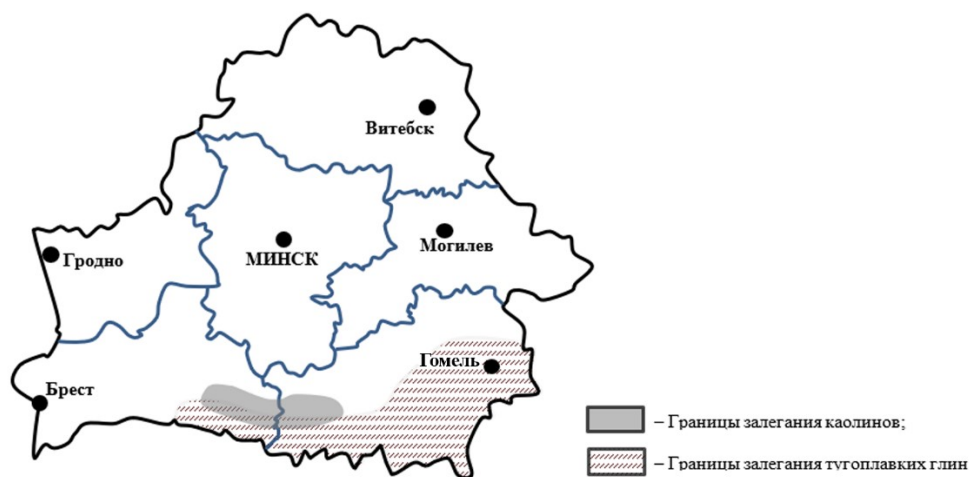
Obtaining heat-resistant ceramics based on various natural and synthetic materials / E. M. Dyatlova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 96–104. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.018

Введение

Минерально-сырьевая база Республики Беларусь недостаточно богата природными материалами. Большинство пород, располагающихся в стране, осадочного происхождения, реже магматического. К первому типу относятся обломочные породы (полиминеральные глины, а также несколько мономинеральных, пески, супеси и суглинки), хемогенные (минеральные соли, сульфаты, карбонаты, кремнистые материалы),

органогенные (торф, бурый уголь, несколько месторождений нефти). Ко второму типу относятся гранитоиды и базальты. На территории Республики Беларусь преимущественно залегают легкоплавкие глины (табл. 1), содержащие в своем составе, кроме глинистых минералов (монтмориллонита, гидрослюда, реже каолинита), примеси кварца (в виде песка), полевых шпатов, карбонатов (мел, мергель, мрамор и др.), соединений железа, а также различных смешаннослойных образований, иногда в сырье присутствует гипс [1–3].

Качество глинистых сырьевых материалов (их пластичность и огнеупорность) повышается по мере приближения к южным границам республики [1–5]. Так, например, месторождения тугоплавких глин располагаются в основном в Гомельской и Брестской областях, содержание Al_2O_3 в них достигает 17–18 мас. % (рисунок).



Распределение тугоплавкого и огнеупорного глинистого сырья на территории Республики Беларусь

Также на территории указанных областей находятся месторождения каолинов. Недостаточный уровень исследования качества и условий применения природных сырьевых материалов сдерживает их широкое распространение в промышленности и приводит к необходимости их ограниченного использования, при этом способствуя увеличению импорта аналогичного сырья из-за рубежа и повышая зависимость предприятий от поставщиков.

Комплексное изучение свойств местных глин и особенностей их применения позволяет расширить сырьевую базу предприятий, а также ассортимент выпускаемой продукции, что способствует развитию отечественных производств, снижает зависимость предприятий от зарубежных поставщиков сырья, улучшает логистику и положительно сказывается на стоимости конечного продукта. При этом необходимо обеспечить достижение требуемых характеристик материала и изделий на его основе, сохранение их эксплуатационных свойств. Как видно из данных табл. 1, минеральный состав глинистого сырья, залегающего на территории Республики Беларусь, достаточно неоднороден и включает значительное количество примесных составляющих.

Таблица 1

Общие характеристики глинистого сырья, используемого в работе

Месторождение глинистого сырья	Характеристика глин по огнеупорности	Минеральный состав
1	2	3
Каолин Глуховецкий (Украина)	Огнеупорное сырье	Каолинит, кварц
Глина месторождения Новорайского (ДН-0) (Украина)	То же	Каолинит, гидрослюда, кварц, полевые шпаты
Глина Веселовская (Керамик-Веско) (Украина)	»	То же
Глина месторождения Боровичи (Российская Федерация)	»	»

Окончание таблицы 1

1	2	3
Каолины месторождений Ситница и Дедовка (Республика Беларусь)	»	Каолинит, кварц, железистые соединения
Глина месторождения Туровского (Республика Беларусь)	Тугоплавкое сырье	Каолинит, монтмориллонит, кварц, гидрослюда, полевые шпаты, карбонатные примеси (мергель, доломит, известняк, мел), железистые соединения
Глина месторождения Городного (Республика Беларусь)	То же	Монтмориллонит, кварц, каолинит, гидрослюда, полевые шпаты, карбонатные примеси (мергель, доломит, известняк, мел), железистые соединения
Глина «Крупейский сад» (нижний слой) (Республика Беларусь)	»	Монтмориллонит, гидрослюда, пески полиминеральные (кварцевая и полевошпатовая составляющая), каолинит, монотермит, карбонатные примеси (мергель, доломит, известняк, мел), железосодержащие соединения
Глина месторождения Гайдуковка (Республика Беларусь)	Легкоплавкое сырье	Гидрослюда, монтмориллонит, каолинит, кварц, полевые шпаты, карбонатные примеси (мергель, доломит, известняк, мел), железосодержащие соединения
Глина месторождения Лукомль (Республика Беларусь)	То же	То же

Присутствие в природном материале разнородных по минеральному, химическому составам минералов, непостоянство реологических свойств керамических масс на их основе с неодинаковым поведением при обработке (подготовке, смешивании, помоле, формовке и термической обработке) существенно усложняют технологию получения изделий из такого сырья.

Химический состав глинистого сырья приведен в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав проб сырьевых материалов, используемых в работе

Материал	Оксидный состав, мас. %										ППП
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO + Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Каолин месторождения Глуховского (обогащенный)	49,67	40,60	0,45	–	0,22	0,15	0,05	–	–	–	8,85
Глина месторождения Новорайского (ДН-0)	53,11	30,95	1,09	1,93	0,55	1,04	0,72	–	1,33	0,08	9,20
Глина месторождения Веселовского (Керамик-Веско)	59,01	26,86	1,18	1,54	0,55	0,96	0,63	–	1,41	0,07	7,79
Глина месторождения Боровичи	45,27	36,96	1,93	0,47	0,59	0,60	0,24	–	1,53	–	12,41
Каолин месторождения Ситница (обогащенный)	46,10	34,60	2,53	0,23	0,42	2,00	0,47	–	0,94	–	12,71
Каолин месторождения Дедовка (обогащенный)	50,70	33,40	1,05	0,21	0,11	3,24	0,01	–	0,63	0,11	10,54
Глина месторождения Туровского	69,04	14,96	3,38	1,08	0,39	0,57	0,23	–	0,77	–	9,59

Окончание таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Глина месторождения Городного	66,96	16,01	7,21	0,71	0,40	0,08	0,49	–	0,51	–	7,63
Глина месторождения Крупейский Сад	62,84	24,23	2,23	0,37	0,40	0,14	0,04	–	0,95	–	8,80
Глина месторождения Гайдуковка	56,08	13,85	4,51	8,19	2,63	3,76	0,84	–	–	–	10,14
Глина месторождения Лукомль	51,42	15,61	6,66	5,57	2,59	5,65	0,74	0,84	0,84	–	10,09
Тальк Онотский	60,45	0,68	0,86	0,13	30,04	–	–	0,10	0,06	–	7,67
Технический глинозем ГН-1	–	99,80	–	–	–	–	–	–	–	–	0,02
Гиббсит (Al(OH) ₃)	0,19	62,50	0,01	–	–	1,00	–	–	–	–	36,31

Производственная потребность предприятий в термостойких керамических материалах достаточно значительна. Они широко применяются в качестве конструкционных элементов тепловых установок и агрегатов, подвергающихся воздействию резких перепадов температур, такие материалы используются в устройствах различных каталитических систем (в том числе автомобильных и нефтеперерабатывающих), а также в быту (в конструкциях устройств горелок, электрических и газовых плит, обогревателей, для изготовления различной кухонной утвари (кофеварок, жаровней и др.) [1–27]. Наиболее перспективными и функциональными термостойкими материалами являются кордиеритовые и волластонитовые. В Республике Беларусь изделия на основе кордиерита и волластонита применяются в машино- и станкостроении, металлургии, производстве строительных материалов, керамики, в химической отрасли и т. д.

Несмотря на значительные объемы потребления таких материалов и изделий из них в Республике Беларусь, они до сих пор являются предметом импорта. Эти обстоятельства приводят к необходимости организации производства подобной керамики в стране. С целью решения поставленных задач осуществляются работы по изысканию возможностей по максимальному вовлечению сырьевых материалов отечественных месторождений для выпуска технической керамики в стране.

Результаты

Приведен ряд исследований, осуществленных на кафедре технологии стекла и керамики учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет» в указанном научном направлении.

Составы керамических масс проектировались таким образом, чтобы обеспечить максимальное приближение основных кордиеритобразующих оксидов MgO, Al₂O₃, SiO₂ к стехиометрическому соотношению, соответствующему значению 2 : 2 : 5. Образцы готовились по полусухой технологии, предусматривающей следующие операции. Высушенные и измельченные сырьевые материалы просеивались через сито с сеткой № 1, дозировались в соответствии с рецептурой, усреднялись по объему композиции. Керамическая масса измельчалась в течение 20 мин в планетарной лабораторной мельнице фирмы Retsch PM-100 (Германия), после чего приготовленная смесь увлажнялась до влажности 6–8 %, протиралась через сито с сеткой № 1. Готовый пресс-порошок вылеживался в течение 1 сут для усреднения по составу и влажности. Формование образцов осуществлялось на гидравлическом прессе при давлении формования 35–40 МПа. Сушка производилась в электрическом сушильном шкафу Snol (Литва) при температуре 100 ± 10 °С в течение 2 ч, после чего осуществлялся однократный обжиг в электрической муфельной печи Nabertherm (Германия) при температурах 1100–1300 °С и скорости подъема температуры 250–300 °С/ч. Охлаждение печи осуществлялось инерционно.

Проведенные исследования показывают, что использование гиббсита в качестве глиноземсодержащего компонента приводит к активизации процессов фазообразования и спекания керамики за счет эффекта Хедвалла, доля кордиеритовой фазы значительно увеличивается, однако при его использовании существенно повышаются усадочные деформационные процессы при обжиге, которые начинают проявляться при 305 °С и продолжаются приблизительно до температуры 1100 °С (согласно данным дифференциально-термического анализа). Отмечается, что процесс формирования кордиеритовой фазы в керамических материалах, синтезированных на основе различного глинистого

сырья, фиксируется при разных температурах обжига, причем первоначально рефлексы кордиерита и индиалита (высокотемпературной модификации кордиерита) идентифицируются у образцов на основе легкоплавких и тугоплавких глин уже приблизительно при 1000 °С, а у образцов, полученных с использованием огнеупорного глинистого сырья (каолина и огнеупорных глин), при температурах выше 1100–1150 °С. Установлено, что использование высококачественных огнеупорных глин (за исключением каолинов) сужает область существования нежелательной для подобных материалов кристаллической фазы кристобалита (до уровня 1150 ± 20 °С), характеризующейся высокими значениями температурного коэффициента линейного расширения, ухудшающими термостойкость материала. Подобное явление, по нашему мнению, связано со сбалансированным содержанием железосодержащих компонентов, оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в указанном сырье. Такое соотношение компонентов способствует формированию некоторого количества вязкого стекловидного расплава, поглощающего избыточное количество SiO₂, не вступившего в реакцию с другими кордиеритобразующими оксидами, в то время как в каолиновом сырье содержание таких примесных соединений ограничено. Что же касается белорусского глинистого сырья, то можно отметить следующее: при использовании легкоплавких и тугоплавких глин (за исключением глины месторождения Крупейский Сад) в продуктах синтеза не фиксировался кристобалит во всем интервале исследуемых температур. Несмотря на то что глинистое сырье месторождений Республики Беларусь характеризуется наличием значительного количества кварца (в том числе аморфного), в термостойкой керамике кристобалит не формируется. Вероятнее всего, что при повышении температуры синтеза в случае использования легкоплавких и тугоплавких глин происходит существенное нарастание стекловидной фазы, приводящее к растворению значительной доли SiO₂, в особенности его химически активной части (аморфной составляющей). Глинистое сырье месторождения Крупейский Сад характеризуется довольно сложным минеральным составом с избыточным содержанием кварцевой составляющей, наличием значительного количества мотмориллонита, а также присутствием каолинита и монотермита. Использование глин указанного месторождения в качестве компонента керамических масс позволяет получить термостойкий кордиеритовый материал, однако в продуктах синтеза даже при максимальной температуре обжига фиксируется некоторое количество кристобалита. Основные характеристики образцов керамики, полученных с использованием различного глинистого сырья, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Сравнительные характеристики образцов термостойкой керамики, синтезированных на основе различного глинистого сырья

Свойства материала	Показатель свойств		
	1200 °С	1250 °С	1300 °С
1	2	3	4
Керамика, полученная с использованием каолина месторождения Глуховецкого (обогащенного) (Украина)			
Водопоглощение (ГОСТ 2409–2014), %	17,5–24,5	15,1–23,1	12,5–19,5
Кажущаяся плотность (ГОСТ 2409–2014), кг/м ³	1680–1890	1720–1970	1820–2010
ТКЛР (ГОСТ 27180–2019), α·10 ⁻⁶ К ⁻¹	4,3–8,8	3,2–5,9	2,2–4,0
Фазовый состав при 1300 °С	Кордиерит, муллит, кристобалит, α-кварц, энстатит, корунд		
Керамика, полученная с использованием огнеупорной глины месторождений Веселовского и Новорайского (Украина)			
Водопоглощение (ГОСТ 2409–2014), %	15,7–17,3	14,8–15,1	13,1–14,3
Кажущаяся плотность (ГОСТ 2409–2014), кг/м ³	1920–1925	1971–1975	2010–2025
ТКЛР (ГОСТ 27180–2019), α·10 ⁻⁶ К ⁻¹	4,21–4,32	3,10–3,32	2,34–2,46
Фазовый состав при 1300 °С	Индиалит (высокотемпературная модификация кордиерита), муллит, энстатит		
Керамика, полученная с использованием огнеупорной глины месторождения Боровичи (Российская Федерация)			
Водопоглощение (ГОСТ 2409–2014), %	15,3–17,0	14,2–14,7	12,2–13,4
Кажущаяся плотность (ГОСТ 2409–2014), кг/м ³	1921–1923	1987–1990	1997–2009
ТКЛР (ГОСТ 27180–2019), α·10 ⁻⁶ К ⁻¹	4,33–3,44	3,56–3,74	2,76–3,10
Фазовый состав при 1300 °С	Индиалит (высокотемпературная модификация кордиерита), муллит, энстатит		

Окончание таблицы 3

1	2	3	4
Керамика, полученная с использованием каолинов месторождений Дедовка и Ситница (Республика Беларусь)			
Водопоглощение (ГОСТ 2409–2014), %	20,3–29,7	17,7–26,2	15,9–25,6
Кажущаяся плотность (ГОСТ 2409–2014), кг/м ³	1584–1897	1602–1912	1678–2021
ТКЛР (ГОСТ 27180–2019), $\alpha \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	5,43–7,51	4,87–7,79	4,63–7,68
Фазовый состав при 1300 °С	Кордиерит, муллит, шпинель, кристобалит, α -кварц, энстатит, корунд		
Керамика, полученная с использованием тугоплавкой глины месторождения Крупейский Сад (РБ)			
Водопоглощение (ГОСТ 2409–2014), %	23,9–24,4	22,5–22,8	17,5–18,1
Кажущаяся плотность (ГОСТ 2409–2014), кг/м ³	1746–1760	1781–1793	1882–1888
ТКЛР (ГОСТ 27180–2019), $\alpha \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	8,48–8,49	9,41–9,43	1,63–2,54
Фазовый состав при 1300 °С	Кордиерит, индиалит (высокотемпературная модификация кордиерита), муллит, энстатит, кристобалит, корунд		
Керамика, полученная с использованием тугоплавкой глины месторождения Городного (Республика Беларусь)			
Водопоглощение (ГОСТ 2409–2014), %	33,4–33,6	31,2–31,5	29,9–30,1
Кажущаяся плотность (ГОСТ 2409–2014), кг/м ³	1643–1651	1667–1685	1718–1738
ТКЛР (ГОСТ 27180–2019), $\alpha \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	5,91–5,98	4,96–5,02	3,68–3,75
Фазовый состав при 1300 °С	Кордиерит, индиалит (высокотемпературная модификация кордиерита), муллит, энстатит, корунд		
Керамика, полученная с использованием тугоплавкой глины месторождения Туровского (Республика Беларусь)			
Водопоглощение (ГОСТ 2409–2014), %	18,3–18,6	16,7–16,9	15,0–15,2
Кажущаяся плотность (ГОСТ 2409–2014), кг/м ³	1730–1747	1783–1796	1814–1820
ТКЛР (ГОСТ 27180–2019), $\alpha \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	5,28–5,37	4,36–4,48	3,20–3,26
Фазовый состав при 1300 °С	Кордиерит, индиалит (высокотемпературная модификация кордиерита), муллит, энстатит, корунд		
Керамика, полученная с использованием легкоплавкой глины месторождения Гайдуковка (Республика Беларусь)			
Водопоглощение (ГОСТ 2409–2014), %	9,8–10,1	6,5–6,7	2,7–3,0
Кажущаяся плотность (ГОСТ 2409–2014), кг/м ³	1910–1920	2140–2160	2370–2490
ТКЛР (ГОСТ 27180–2019), $\alpha \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	2,61–2,63	2,22–2,31	2,10–2,21
Фазовый состав при 1300 °С	Индиалит (высокотемпературная модификация кордиерита), муллит, шпинель, энстатит, корунд		
Керамика, полученная с использованием легкоплавкой глины месторождения Лукомль (Республика Беларусь)			
Водопоглощение (ГОСТ 2409–2014), %	3,9–4,1	Пережог	Пережог
Кажущаяся плотность (ГОСТ 2409–2014), кг/м ³	2119–2122		
ТКЛР (ГОСТ 27180–2019), $\alpha \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	3,0–3,1		
Фазовый состав при 1200 °С	Индиалит (высокотемпературная модификация кордиерита), муллит, шпинель, энстатит, корунд		

Выводы

На основании полученных данных можно сделать выводы о возможности применения белорусского глинистого сырья для получения термостойких керамических материалов, при этом следует учитывать специфику эксплуатации керамических материалов на основе указанных компонентов, в особенности при использовании легкоплавких глин (некоторое снижение температуры эксплуатации).

На основе разработанных рецептов керамических масс (глины месторождения Крупейский Сад) и предлагаемых технологических режимов получения керамики были изготовлены термостойкие изделия в виде керамических втулок для конструкции индукционных печей, применяющиеся в ОАО «ТРЕСТ ШАХТОСПЕЦСТРОЙ» для термообработки металлических изделий. В настоящий момент керамические изделия эксплуатируются без каких-либо нареканий со стороны заказчика.

На основании полученных экспериментальных данных в условиях производственного унитарного предприятия «Лоевский комбинат строительных материалов» ведутся работы по организации участка по выпуску термостойких кордиеритовых изделий.

Список источников

1. Полезные ископаемые Белоруссии: К 75-летию БелНИГРИ / Л. Ф. Ажгиревич [и др.]. Минск: Адукацыя і выхаванне, 2002. 528 с.
2. Махнач А. А. Введение в геологию Беларуси. Минск: Ин-т геол. Наук НАН Беларуси, 2004. 198 с.
3. Основы геологии Беларуси / А. С. Махнач [и др.]. Минск: Ин-т геол. Наук НАН Беларуси, 2004. 392 с.
4. Перспективы использования глинистого сырья месторождения «Крупейский сад» для получения термостойких керамических изделий / Р.Ю. Попов [и др.] // Стекло и керамика. 2021. № 9. С. 24–32.
5. Thermal and deformative characteristics of kaolin raw deposits of the republic of Belarus / О. А. Sergievich [et al.] // Engineering structures and technologies. 2015. No 7 (2). P. 93–98.
6. Авакумов Г. Н., Гусев А. А. Кордиерит — перспективный керамический материал. Новосибирск: Наука, 1999. 167 с.
7. Cordierite obtained from compositions containing kaolin waste, talc and magnesium oxide / Е. Р. de Almeida [et al.] // Ceramics International. 2018. Vol. 44, Iss. 2. P. 1719–1725.
8. Application of surfactant-modified cordierite-based catalysts in denitration process / Z. Lei [et al.] // Fuel. 2020. Vol. 268. P. 11.
9. Балкевич В. Л. Техническая керамика. М.: Стройиздат, 1984. 256 с.
10. Павлов В. Ф., Алексеева Л. Л., Митрохин В. С. Исследование процесса образования кордиерита из низкотемпературных масс при скоростном обжиге // Стекло и керамика. 1976. № 9. С. 21–23.
11. Павлов В. Ф., Алексеева Л. Л., Митрохин В. С. Низкотемпературная кордиеритовая керамика скоростного режима обжига // Стекло и керамика. 1975. № 10. 18 с.
12. Низкотемпературный синтез кордиеритовой фазы в керамических массах из природного сырья / Т. А. Хабас [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. 2002. № 10. С. 42–46.
13. Шихта для получения кордиеритовой керамики: пат. 2458886 Рос. Федерация. № 2010150250/03 / Лебедева Г. А., Попова Т. В., Ильина В. П., Щипцов В. В.; заявл. 07.12.2010; опубл. 20.08.2012. 5 с.
14. Логвинков С. М., Семченко Г. Д., Кобызева Д. А. Влияние периодических реакций в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ на фазовый состав и свойства кордиеритсодержащих материалов // Огнеупоры. 2001. № 6. С. 16–22.
15. Состав шихты для изготовления кордиеритовой керамики: пат. 8183 РБ. № а20040151 / Терещенко И. М., Попов Р. Ю.; заявл. 01.03.2004; опубл. 30.09.2005. 5 с.
16. Терещенко И. М., Попов Р. Ю. Влияние глин, содержащих гидрослюдистый компонент, на технологию получения термически стойкой керамики на основе природного сырья // Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов: материалы Всерос. науч.-техн. конф. с междунар. участием, Апатиты, 8–11 апр. 2008 г. / Кольский науч., центр РАН. Апатиты, 2008. С. 211–214.
17. Терещенко И. М., Попов Р. Ю., Кравчук А. П. О возможности использования импортозамещающей технологии производства термостойких материалов // Строительная наука и техника. 2009. № 2. С. 81–85.
18. Использование нетрадиционных сырьевых материалов для получения термостойкой керамики / И. М. Терещенко [и др.] // Стекло и керамика. 2009. № 4. С. 14–16.
19. Состав шихты для получения кордиеритовой керамики: пат. 16163 РБ. № а20110004 / Дятлова Е. М., Подболотов К. Б., Какошко Е. С., Шишканова Л. Г.; заявл. 03.01.2011; опубл. 03.08.2012. 5 с.
20. Шихта для получения кордиеритовой керамики: пат. 2494995 Рос. Федерация. № 2011103506/03 / Стущенко Н. В.; заявл. 02.02.2011; опубл. 10.10.2013. 1 с.
21. Попов Р. Ю. Термостойкие керамические кордиеритсодержащие материалы с пониженной температурой спекания: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11: утв. 28.09.2011. Минск, 2011. 180 с.
22. Салычиц О. И., Дятлова Е. М. Влияние оксидов железа (II) и стронция на структуру и свойства магнийаломосиликатной керамики // Весці Нац. Акад. навук Беларусь. Сер. хімічных навук. 2007. № 3. С. 104–107.
23. Дятлова Е. М., Миненкова Г. Я., Колонтаева Т. В. Интенсификация спекания муллит-кордиеритовой керамики с применением минерализаторов // Стекло и керамика. 2000. № 12. 21 с.
24. Shi Z. M., Liang K. M., Gu S. R. Effects of CeO_2 on phase transformation towards cordierite in $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ system // Journal of Tsinghua University. 2001. Vol. 41, Iss. 10. P. 1–4.
25. Влияние добавок оксидов переходных металлов на прочность, фазовый состав и микроструктуру кордиеритовой керамики / А. А. Гусев [и др.] // Стекло и керамика. 2001. № 1. С. 23–25.
26. Терещенко И. М., Попов Р. Ю. Пути снижения энергоемкости процесса производства кордиеритовых изделий // Весці Нац. Акад. навук Беларусь. Сер. хімічных навук. 2005. № 3. С. 94–97.
27. Терещенко И. М., Попов Р. Ю., Кравчук А. П. Оценка содержания кристаллических фаз в кордиеритсодержащей керамике // Материалы, технологии, инструменты. 2010. Т. 15, № 2. С. 44–52.

References

1. Azhgirevich L. F., Grishko A. I., Gudak S. P., Gurinovich A. I., Davydov M. N., Dankevich I. V., Dashkevich V. P., Il'kevich G. I., Karpovich N. Ja., Karpuk V. V., Kirichenko N. V., Bambalov N. N., Kisluk V. Z. *Poleznye iskopaemye Belorussii* [Mineral resources of Belarus]. Minsk, Adukacyja i vyhavanne, 2002, 528 p. (In Russ.).
2. Mahnach A. A. *Vvedenie v geologiju Belarusi* [Introduction to the geology of Belarus]. Minsk, In-t geol. Nauk NAN Belarusi, 2004, 198 p. (In Russ.).
3. Mahnach A. S., Gareckij R. G., Najdenkov I. V., Aksamentova N. V., Arhipova A. A., Pap A. M., Veretennikov N. V., Shkuratov V. I., Zinovenko G. V., Abramenko V. I., Piskun L. V., Pushkin V. I., Kruchek S. A. *Osnovy geologii Belarusi* [Fundamentals of the geology of Belarus]. Minsk, In-t geol. Nauk NAN Belarusi, 2004, 392 p. (In Russ.).
4. Popov R. Ju., Gula I. R., Djatlova E. M., Shimanskaja A. N., Bogdan E. O., Kulish I. A. Perspektivy ispol'zovanija glinistogo syr'ja mestorozhdenija "Krupejskij sad" dlja poluchenija termostojkikh keramicheskikh izdelij [Prospects for the use of clay raw materials from the "Krupeysky Sad" deposit for the production of heat-resistant ceramic products]. *Steklo i keramika* [Glass and Ceramics], 2021, No. 9, pp. 24–32. (In Russ.).
5. Sergievich O. A., Popov R. Ju., Djatlova E. M., Sobachevskii A. St. Thermal and deformative characteristics of kaolin raw deposits of the republic of Belarus. *Engineering structures and technologies*, 2015, No. 7 (2), pp. 93–98.
6. Avakumov G. N., Gusev A. A. *Kordierit — perspektivnyj keramicheskij material* [Cordierite is a promising ceramic material]. Novosibirsk, Nauka, 1999, 167 p. (In Russ.).
7. Ester Pires de Almeida, Igor Pereira de Brito, Heber Carlos Ferreira, Helio De L. Lira, Lisiane Santana, Gelmires de Araújo Neves Cordierite obtained from compositions containing kaolin waste, talc and magnesium oxide. *Ceramics International*, 2018, Vol. 44, Iss. 2, pp. 1719–1725.
8. Zhang L., Jia Y., Shu H. Wen X., Luo M., Wang Yu., Xu D. Application of surfactant-modified cordierite-based catalysts in denitration process. *Fuel*, 2020, Vol. 268, p. 11.
9. Balkevich V. L. *Tehnicheskaja keramika* [Technical ceramics]. Moscow, Strojizdat, 1984, 256 p. (In Russ.).
10. Pavlov V. F., Alekseeva L. L., Mitrohin B. C. Issledovanie processa obrazovanija kordierita iz nizkotemperaturnyh mass pri skorostnom obzhige [Investigation of the formation of cordierite from low-temperature masses during high-speed firing]. *Steklo i keramika* [Glass and Ceramics], 1976, No. 9, pp. 21–23. (In Russ.).
11. Pavlov V. F., Alekseeva L. L., Mitrohin B. C. Nizkotemperaturnaja kordieritovaja keramika skorostnogo rezhima obzhiga [Low-temperature cordierite ceramics of high-speed firing]. *Steklo i keramika* [Glass and Ceramics], 1975, No. 10, 18 p. (In Russ.).
12. Habas T. A., Vereshhagin V. I., Vakalova T. V., Kirchanov A. A., Kulikovskaja N. A., Kozhevnikova N. G. Nizkotemperaturnyj sintez kordieritovoj fazy v keramicheskikh massah iz prirodnogo [Low-temperature synthesis of the cordierite phase in ceramic masses from natural raw materials]. *Ogneupory i tehničeskaja keramika* [Refractories and technical ceramics], 2002, No. 10, pp. 42–46. (In Russ.).
13. Lebedeva G. A., Popova T. V., Il'ina V. P., Shhipcov V. V. Shihta dlja poluchenija kordieritovoj keramiki [Charge for production of cordierite ceramics]. Patent Ros. Federacija, No 2458886; zajavitel' Uchrezhdenie Rossijskoj akademii nauk Institut geologii Karel'skogo nauchnogo centra Rossijskoj akademii nauk; zajavka No 2010150250/03; zajavl. 07.12.2010; opubl. 20.08.2012, 5 p.
14. Logvinkov S. M., Semchenko G. D., Kobzyeva D. A. Vlijanie periodicheskikh reakcij v sisteme $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ na fazovyj sostav i svoystva kordieritsoderzhashhih materialov [Influence of Periodic Reactions in the $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ System on the Phase Composition and Properties of Cordierite-Containing Materials]. *Ogneupory* [Refractory Materials], 2001, No. 6, pp. 16–22. (In Russ.).
15. Tereshhenko I. M., Popov R. Ju. Sostav shihty dlja izgotovlenija kordieritovoj keramiki [The composition of the charge for the manufacture of cordierite ceramics]. Patent BY, No 8183; zajavitel' Uchrezhdenie obrazovanija "Belorusskij gosudarstvennyj tehnologičeskij universitet"; zajavka No. a20040151; zajavl. 01.03.2004; opubl. 30.09.2005, 5 p.
16. Tereshhenko I. M., Popov R. Ju. Vlijanie glin, sodержashhih gidroslyudistyj komponent, na tehnologiju poluchenija termicheski stojkoj keramiki na osnove prirodnogo syr'ja [Influence of clays containing a hydromica component on the technology of obtaining thermally resistant ceramics based on natural raw materials]. *Nauchnye osnovy himii i tehnologii pererabotki kompleksnogo syr'ja i sinteza na ego osnove funkcional'nyh materialov: materialy Vseros. nauch.-tehn. konf. s mezhdunar. Uchastiem (Apatity, 8–11 apr. 2008 g.)* [Scientific foundations of chemistry and technology for processing complex raw materials and synthesizing functional materials based on it: materials of Vseros. sci.-tech. conf. with international participation]. Apatity, Publ. Kol'skij nauch. centr RAN, 2008, pp. 211–214. (In Russ.).
17. Tereshhenko I. M., Popov R. Ju., Kravchuk A. P. O vozmozhnosti ispol'zovanija importozameshchajushhej tehnologii proizvodstva termostojkikh materialov [On the possibility of using import-substituting technology for the production of heat-resistant materials]. *Stroitel'naja nauka i tehnika* [Construction science and technology], 2009, No. 2, pp.81–85. (In Russ.).

18. Tereshhenko I. M., Popov R. Ju., Kravchuk A. P., Ivashkevich L. S. Ispol'zovanie netradicionnyh syr'evykh materialov dlja poluchenija termostojkoj keramiki [The use of non-traditional raw materials for the production of heat-resistant ceramics]. *Steklo i keramika* [Glass and Ceramics], 2009, No. 4, pp. 14–16. (In Russ.).
19. Djatlova E. M., Podbolotov K. B., Kakoshko E. S., Shishkanova L. G. Sostav shihty dlja poluchenija kordieritovoj keramiki [The composition of the charge for obtaining cordierite ceramics]. Patent BY, No 16163; zajavitel' Uchrezhdenie obrazovanija "Belorusskij gosudarstvennyj tehnologicheskij universitet"; zajavka No a20110004; zajavl. 03.01.2011; opubl. 03.08.2012, 5 p.
20. Stucenko N. V. Shihta dlja poluchenija kordieritovoj keramiki [Charge for production of cordierite ceramics]. Patent Ros. Federacija, No 2494995; zajavitel' Stucenko N. V.; zajavka No. 2011103506/03; zajavl. 02.02.2011; opubl. 10.10.2013, 1 p.
21. Popov R. Ju. *Termostojkie keramicheskie kordieritsoderzhashhie materialy s ponizhennoj temperaturoj spekanija. Diss. kand. tehn. nauk.* [Heat-resistant ceramic cordierite-containing materials with low sintering temperature. PhD (Engineering) dis.]. Minsk, 2011, 180 p. (In Russ.).
22. Salychic O. I., Djatlova E. M. Vlijanie oksidov zheleza (II) i stroncija na strukturu i svojstva magnijaljumosilikatnoj keramiki [Influence of oxides of iron (II) and strontium on the structure and properties of magnesium aluminosilicate ceramics]. *Vesci Nac. Akad. navuk Belarus'. Ser. himichnyh navuk* [Vesti Nats. Acad. Sciences Belarus. Ser. chemical sciences], 2007, No. 3, pp. 104–107. (In Russ.).
23. Djatlova E. M., Minenkova G. Ja., Kolontaeva T. V. Intensifikacija spekanija mullito-kordieritovoj keramiki s primeneniem mineralizatorov [Intensification of sintering of mullite-cordierite ceramics using mineralizers]. *Steklo i keramika* [Glass and Ceramics], 2000, No. 12, 21 p. (In Russ.).
24. Shi Z. M., Liang K. M., Gu S. R. Effects of CeO₂ on phase transformation towards cordierite in MgO–Al₂O₃–SiO₂ system. *Journal of Tsinghua University*, 2001, Vol. 41, Iss. 10, pp. 1–4.
25. Gusev A. A., Avvakumov E. G., Vinokurova O. B., Salostij V. P. Vlijanie dobavok oksidov perehodnyh metallov na prochnost', fazovyj sostav i mikrostrukturu kordieritovoj keramiki [Influence of additives of transition metal oxides on the strength, phase composition and microstructure of cordierite ceramics]. *Steklo i keramika* [Glass and Ceramics], 2001, No. 1, pp. 23–25. (In Russ.).
26. Tereshhenko I. M., Popov R. Ju. Puti snizhenija jenergoemkosti processa proizvodstva kordieritovykh izdelij [Ways to reduce the energy intensity of the production process of cordierite products]. *Vesci Nac. Akad. navuk Belarus'. Ser. himichnyh navuk* [Vesti Nats. Acad. Sciences Belarus. Ser. chemical sciences], 2005, No. 3, pp. 94–97. (In Russ.).
27. Tereshhenko I. M., Popov R. Ju., Kravchuk A. P. Ocenka soderzhanija kristallicheskih faz v kordieritsoderzhashhej keramike [Evaluation of the content of crystalline phases in cordierite-containing ceramics]. *Materialy, tehnologii, instrument* [Materials, technologies, tools], 2010, Vol. 15, No. 2, pp. 44–52. (In Russ.).

Информация об авторах

Е. М. Дятлова — кандидат технических наук, доцент;
Ф. И. Пантелеенко — доктор технических наук, профессор;
Р. Ю. Попов — кандидат технических наук, доцент;
А. С. Самсонова — аспирант.

Information about the authors

E. M. Dyatlova — PhD (Engineering), Associate Professor;
F. I. Panteleenko — Dr. Sc. (Engineering), Professor;
R. Yu. Popov — PhD (Engineering), Associate Professor;
A. S. Samsonova — Graduate Student.

Статья поступила в редакцию 28.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 28.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Обзорная статья
УДК 548.313.4 + 544.6.018.4
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.019

ОСОБЕННОСТИ ПРОТОННОГО ТРАНСПОРТА В ДОПИРОВАННЫХ ПЕРОВСКИТАХ $BaLa_{0.9}M_{0.1}InO_4$ ($M = Nd, Gd, Pr$) и $BaLaIn_{0.9}M_{0.1}O_4$ ($M = Sc, Y$) НА ОСНОВЕ ИНДАТА БАРИЯ-ЛАНТАНА

Анастасия Вячеславовна Егорова¹, Ксения Геннадьевна Белова², Анжелика Олеговна Бедарькова³, Ирина Евгеньевна Анимитца⁴, Наталия Александровна Тарасова⁵

^{1–5}Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

^{1–5}Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

¹anastasia.obrubova@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3599-6552>

²kсения.belova@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0768-7039>

³a.o.galisheva@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4346-5644>

⁴irina.animitsa@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0757-9241>

⁵natalia.tarasova@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7800-0172>

Аннотация

Обсуждаются особенности протонного транспорта в изовалентно допированных слоистых перовскитах на основе индата бария-лантана $BaLaInO_4$. Оценено влияние природы и концентрации допанта на размер элементарной ячейки, величину водопоглощения и протонную проводимость. Показано, что допирование катионных подрешеток слоистого перовскита $BaLaInO_4$ ионами Nd^{3+} , Gd^{3+} , Pr^{3+} , In^{3+} , Y^{3+} позволяет увеличить величину протонной проводимости до ~ 2 порядков величины, а полученные таким методом сложные оксиды являются перспективными с точки зрения их дальнейшего исследования в качестве материала электролита протон-проводящего твердооксидного топливного элемента.

Ключевые слова:

слоистый перовскит, кислородно-ионная проводимость, протонная проводимость, водородная энергетика, твердооксидные топливные элементы

Благодарности:

статья выполнена при поддержке Российского научного фонда 22-79-10003.

Для цитирования:

Особенности протонного транспорта в допированных перовскитах $BaLa_{0.9}M_{0.1}InO_4$ ($M = Nd, Gd, Pr$) и $BaLaIn_{0.9}M_{0.1}O_4$ ($M = Sc, Y$) на основе индата бария-лантана / А. В. Егорова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 105–109. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.019

Original article

FEATURES OF PROTON TRANSPORT IN $BaLa_{0.9}M_{0.1}InO_4$ ($M = Nd, Gd, Pr$) AND $BaLaIn_{0.9}M_{0.1}O_4$ ($M = Sc, Y$) DOPED PEROVSKITES BASED ON BARIUM LANTHANUM INDATE

Anastasia V. Egorova¹, Ksenia G. Belova², Anzhelika O. Bedarkova³, Irina E. Animitsa⁴, Nataliia A. Tarasova⁵

^{1–5}Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia

^{1–5}Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

¹anastasia.obrubova@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3599-6552>

²kсения.belova@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0768-7039>

³a.o.galisheva@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4346-5644>

⁴irina.animitsa@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0757-9241>

⁵natalia.tarasova@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7800-0172>

Abstract

The paper discusses the features of proton transport in isovalently doped layered perovskites based on barium-lanthanum indate $BaLaInO_4$. The effect of the nature and concentration of the dopant on the unit cell size, water absorption, and proton conductivity was estimated. It is shown that the doping of the cationic sublattices of the layered perovskite $BaLaInO_4$ with Nd^{3+} , Gd^{3+} , Pr^{3+} , In^{3+} , Y^{3+} ions makes it possible to increase the proton conductivity up to ~ 2 orders of magnitude, and the complex oxides obtained by this method are promising from the point of view of their further study as a material for a proton-conducting solid oxide electrolyte fuel cell.

Keywords:

layered perovskite, oxygen-ion conductivity, proton conductivity, hydrogen energy, solid oxide fuel cells

Acknowledgments:

the work was supported by Russian Science Foundation (22-79-10003).

For citation:

Features of proton transport in doped perovskites $BaLa_{0.9}M_{0.1}InO_4$ ($M = Nd, Gd, Pr$) and $BaLaIn_{0.9}M_{0.1}O_4$ ($M = Sc, Y$) based on barium lanthanum indate / A. V. Egorova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 105–109. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.019

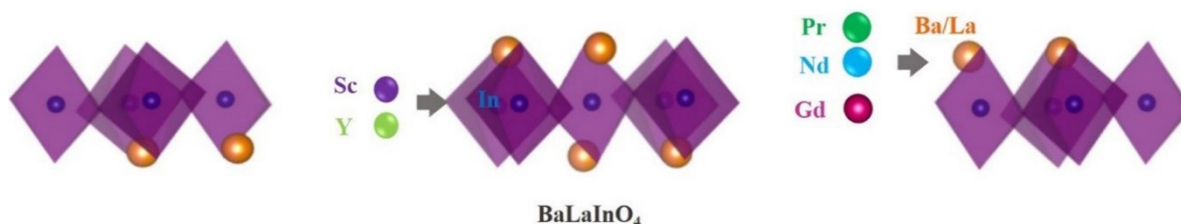
Введение

Экономические и социально-политические вызовы последнего времени превратили водород из вещества, применяющегося в основном в химической, нефтеперерабатывающей, пищевой промышленности и металлургии, в продукт с высоким экспортным потенциалом. На сегодняшний день глобального рынка водорода в привычном понимании этого понятия не существует. Производство водорода осуществляется непосредственно в местах его потребления — в основном на металлургических, химических, нефте- и газоперерабатывающих объектах. Не развита инфраструктура для его транспортировки. Это позволяет говорить о высокой перспективности рынка водорода и важности реализации для России стратегической задачи по его освоению. Очевидно, что, для того чтобы Россия смогла занять ведущее положение на мировом рынке водорода, необходимо формирование собственных технологических компетенций в области водородной энергетики, которые бы включали в том числе разработку и создание инновационных твердооксидных топливных элементов и электролизеров.

Для создания долговечных и высокоэффективных устройств такого типа требуются также поиск и исследование перспективных материалов, обладающих комплексом функциональных свойств. В качестве материала электролита в таких устройствах выступают протонные проводники. Мировым научным сообществом ведутся активные исследования протон-проводящей керамики, относящейся к различным структурным классам, и рассматриваются возможности ее практического применения [1–7]. Классическими материалами, исследованными в качестве протон-проводящих матриц на протяжении последних сорока лет, являются цераты и цирконаты бария, которые имеют структуру перовскита [8–12]. Однако несколько лет назад была показана принципиальная возможность протонного переноса в слоистых перовскитах $AA'BO_4$, таких как $SrLaInO_4$, $BaLaInO_4$, $BaLaNdO_4$ [13]. Было показано, что введение гетеровалентного допанта позволяет увеличить величину проводимости, в том числе протонной, до ~ 1,5 порядка величины. В настоящей работе проанализированы особенности протонного транспорта в изовалентно допированных слоистых перовскитах на основе индата бария-лантана $BaLaInO_4$. Оценено влияние природы и концентрации допанта на размер элементарной ячейки, величину водопоглощения и протонную проводимость.

Обсуждение

Все изовалентно допированные образцы $BaLa_{0,9}Nd_{0,1}InO_4$ [14], $BaLa_{0,9}Gd_{0,1}InO_4$ [15], $BaLa_{0,9}Pr_{0,1}InO_4$ [16], $BaLaIn_{0,9}Sc_{0,1}O_4$ [17], $BaLaIn_{0,9}Y_{0,1}O_4$ [18] были получены методом твердофазного синтеза, однофазность доказана методом рентгенографического анализа. На рисунке приведена структура матричного состава $BaLaInO_4$ и схема изовалентного допирования.



Структура матричного образца $BaLaInO_4$ и схема изовалентного допирования

Независимо от соотношения радиусов ионов матричной фазы и ионов-допантов, для всех образцов наблюдалось увеличение параметра a элементарной ячейки, что свидетельствует о расширении межслоевого пространства в структуре слоистого перовскита. Наиболее вероятной причиной данного эффекта является появление в одной подрешетке ионов с различной электроотрицательностью. Вследствие этого неизбежно происходит перераспределение электронной плотности и изменение эффективных зарядов на атомах, что приводит к изменению энергии и длины связей металл — кислород. Соответственно, изменение параметров решетки при допировании может не иметь прямой зависимости от размера допанта. Это позволяет сделать вывод о том, что наблюдаемая тенденция увеличения параметра решетки связана с появлением дополнительных эффектов отталкивания ионов разной природы в одной подрешетке.

Для материалов с классической перовскитной структурой $ABO_{3-\delta}$ возможность диссоциативного поглощения воды из газовой фазы зависит от количества кислородных вакансий в структуре и в общем случае определяется величиной δ . Однако для слоистых перовскитов $AA'BO_4$ этот процесс обеспечивается внедрением кислородно-водородных групп в межслоевое пространство. При этом величина водопоглощения для гетеровалентно допированных сложных оксидов на основе $BaLaInO_4$ не зависит от концентрации кислородных вакансий в структуре, а определяется объемом элементарной ячейки образца [13]. Для изовалентно допированных сложных оксидов величина водопоглощения также хорошо коррелирует со значением объема элементарной ячейки, а именно возрастает с увеличением ее объема и, соответственно, межслоевого пространства. Следует отметить, что если для классических акцепторно допированных перовскитов степень гидратации не превышает $\sim 0,2$ моль на формульную единицу вещества, то для допированных слоистых перовскитов эта величина возрастает вплоть до ~ 2 моль. Иными словами, структура слоистого перовскита позволяет аккумулировать на порядок больше протонных носителей заряда по сравнению со структурой классического перовскита. Это является значимым фактором, поскольку в общем случае величина протонной проводимости будет тем больше, чем больше будет концентрация протонов и их подвижность.

Для всех образцов $BaLa_{0,9}Nd_{0,1}InO_4$ [14], $BaLa_{0,9}Gd_{0,1}InO_4$ [15], $BaLa_{0,9}Pr_{0,1}InO_4$ [16], $BaLaIn_{0,9}Sc_{0,1}O_4$ [17], $BaLaIn_{0,9}Y_{0,1}O_4$ [18] методом импедансной спектроскопии были получены значения электропроводности, вычленен вклад объемной составляющей проводимости. Измерения проводились при варьировании температуры, парциального давления кислорода и паров воды в газовой фазе, что позволило выделить парциальные вклады проводимостей — электронную, кислородно-ионную и протонную. На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что как недопированный, так и допированные сложные оксиды во влажном воздухе при температурах ниже $400\text{ }^\circ\text{C}$ являются протонными проводниками с долей протонного переноса $\sim 95\%$. Расчет значений подвижности протонных носителей заряда показывает, что они возрастают для допированных образцов по сравнению с недопированным. Как проводимость, так и подвижность протонов увеличиваются с увеличением параметра решетки для всех изовалентно допированных образцов. Иными словами, увеличение значений протонной проводимости обеспечивается не только изменением концентрации протонов при допировании, но и увеличением их подвижности. Очевидно, что это увеличение подвижности связано с расширением межслоевого пространства (параметра решетки), облегчающего перенос протонов.

Таким образом, можно сделать вывод, что механизм допирования не влияет на возможность поглощения воды сложными оксидами на основе $BaLaInO_4$. Наиболее значимым фактором, определяющим степень водопоглощения и величину электропроводности, является объем элементарной ячейки слоистого перовскита. Это позволяет говорить о том, что метод изовалентного допирования может быть применен для получения новой усовершенствованной протон-проводящей керамики, которая может быть использована в качестве электролитического материала в различных устройствах преобразования энергии, в том числе в протон-проводящих твердооксидных топливных элементах.

Выводы

В работе проведен сопоставительный анализ физико-химических свойств, в том числе протонной проводимости, в изовалентно допированных слоистых перовскитах на основе индата бария-лантана $BaLaInO_4$. Оценено влияние природы и концентрации допанта на размер элементарной ячейки, величину водопоглощения и протонную проводимость. Показано, что допирование катионных подрешеток слоистого перовскита $BaLaInO_4$ ионами Nd^{3+} , Gd^{3+} , Pr^{3+} , In^{3+} , Y^{3+} позволяет увеличить величину протонной проводимости до ~ 2 порядков величины, при этом увеличение протонной проводимости обеспечивается не только увеличением концентрации протонов, но и увеличением их подвижности. Увеличение подвижности обусловлено расширением межслоевого пространства, что облегчает транспорт протонов. Полученные методом изовалентного допирования сложные оксиды являются перспективными с точки зрения их дальнейшего исследования в качестве материала электролита протон-проводящего твердооксидного топливного элемента.

Список источников

1. Duan C., Huang J., Sullivan N., O'Hayre R. Proton-conducting oxides for energy conversion and storage // *Applied Physics Reviews*. 2020. V. 7.
2. Colombari Ph. Proton conductors and their applications: A tentative historical overview of the early researches // *Solid State Ionics*. 2019. V. 334. P. 125–144.
3. Medvedev D. Trends in research and development of protonic ceramic electrolysis cells // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019. V. 44, № 49. P. 26711–26740.
4. Shim J.H. Ceramics breakthrough // *Nature Energy*. 2018. V. 3. P. 168–169.
5. Meng, Y., Gao, J., Zhao, Z., et al. Review: recent progress in low-temperature proton-conducting ceramics // *J. Mater. Sci.* 2019. V. 54. P. 9291–9312.
6. Kim, J., Sengodan, S., Kim, S., et al. Proton conducting oxides: A review of materials and applications for renewable energy conversion and storage // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2019. V. 109. P. 606–618.
7. Hossain S., Abdalla A. M., Jamain S. N. B., et al. A review on proton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature-solid oxide fuel cells // *Renewable Sustainable Energy Reviews*. 2017. V. 76. P. 750–764.
8. Iwahara, H., Esaka, T., Uchida, H., Maeda, N. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production. // *Solid State Ion*. 1981. V. 3–4, P. 359–363.
9. Iwahara H., Uchida H., Maeda N. High temperature fuel and steam electrolysis cells using proton conductive solid electrolytes // *J. Power Sources*. 1982. V. 7. P. 293–301.
10. Iwahara, H., Uchida, H., Tanaka, S. High temperature type proton conductors based on SrCeO₃ and its application to solid electrolyte fuel cells // *Solid State Ion*. 1983. V. 9–10. P. 1021–1025.
11. Irvine J. et al. Roadmap on inorganic perovskites for energy applications // *J. Phys. Energy*. 2021. V. 3. P. 031502.
12. Hossain M. K., Chanda R., El-Denglawey A., et al. Recent progress in barium zirconate proton conductors for electrochemical hydrogen device applications: A review // *Ceram. Int*. 2021. V. 47. P. 23725–23748.
13. Tarasova N., Animitsa I. Materials A^{II}LnInO₄ with Ruddlesden-Popper Structure for Electrochemical Applications: Relationship between Ion (Oxygen-Ion, Proton) Conductivity, Water Uptake, and Structural Changes // *Materials*. 2022. V. 15. P. 114.
14. Tarasova N., Bedarkova A. Advanced proton-conducting ceramics based on layered perovskite BaLaInO₄ for energy conversion technologies and devices // *Materials*. 2022. V. 15. P. 6841.
15. Tarasova N., Bedarkova A., Animitsa I. Proton transport in the gadolinium-doped layered perovskite BaLaInO₄ // *Materials*. 2022. V. 15. P. 7351.
16. Tarasova N., Bedarkova A., Animitsa I. Novel Pr-Doped BaLaInO₄ Ceramic Material with Layered Structure for Proton-Conducting Electrochemical Devices // *Applied Sciences*. 2023. V. 13. P. 1328.
17. Tarasova N. A., Galisheva A. O., Animitsa, I. E. Lebedeva E. L. Oxygen-Ion and Proton Transport in Sc-Doped Layered Perovskite BaLaInO₄ // *Russian Journal of Electrochemistry*. 2021. V. 57. P. 1008–1014.
18. Tarasova N., Galisheva A., Animitsa I., et al. Novel proton-conducting layered perovskite based on BaLaInO₄ with two different cations in B-sublattice: Synthesis, hydration, ionic (O²⁺, H⁻) conductivity // *International journal of hydrogen energy*. 2022. V. 47. P. 1897–18982.

References

1. Duan C., Huang J., Sullivan N., O'Hayre R. Proton-conducting oxides for energy conversion and storage. *Applied Physics Reviews*, 2020, vol. 7.
2. Colombari Ph. Proton conductors and their applications: A tentative historical overview of the early researches. *Solid State Ionics*, 2019, vol. 334, pp.125–144.
3. Medvedev D. Trends in research and development of protonic ceramic electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, vol. 44, no. 49, pp. 26711–26740.
4. Shim J. H. Ceramics breakthrough. *Nature Energy*, 2018, vol. 3, pp.168–169.
5. Meng, Y., Gao, J., Zhao, Z. et al. Review: recent progress in low-temperature proton-conducting ceramics. *J. Mater. Sci.*, 2019, vol. 54, pp. 9291–9312.
6. Kim, J., Sengodan, S., Kim, S., et al. Proton conducting oxides: A review of materials and applications for renewable energy conversion and storage. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2019, vol. 109, pp. 606–618.
7. Hossain S., Abdalla A. M., Jamain S. N. B., et al. A review on proton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature-solid oxide fuel cells. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2017, vol. 76, pp. 750–764.
8. Iwahara H., Esaka T., Uchida H., Maeda N. Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production. *Solid State Ion*, 1981, vol. 3–4, pp. 359–363.
9. Iwahara H., Uchida H., Maeda N. High temperature fuel and steam electrolysis cells using proton conductive solid electrolytes. *J. Power Sources*, 1982, vol. 7, pp. 293–301.

- Iwahara, H., Uchida, H., Tanaka, S. High temperature type proton conductors based on SrCeO₃ and its application to solid electrolyte fuel cells. *Solid State Ion.*, 1983, vol. 9–10, pp. 1021–1025.
- Irvine J. et al. Roadmap on inorganic perovskites for energy applications. *J. Phys. Energy*, 2021, vol. 3, pp. 031502.
- Hossain M. K., Chanda R., El-Denglawey A., et al. Recent progress in barium zirconate proton conductors for electrochemical hydrogen device applications: A review. *Ceram. Int.*, 2021, vol. 47, pp. 23725–23748.
- Tarasova N., Animitsa I. Materials A^{II}LnInO₄ with Ruddlesden-Popper Structure for Electrochemical Applications: Relationship between Ion (Oxygen-Ion, Proton) Conductivity, Water Uptake, and Structural Changes. *Materials*, 2022, vol. 15, pp. 114.
- Tarasova N., Bedarkova A. Advanced proton-conducting ceramics based on layered perovskite BaLaInO₄ for energy conversion technologies and devices. *Materials*, 2022, 15, 6841.
- Tarasova N., Bedarkova A., Animitsa I. Proton transport in the gadolinium-doped layered perovskite BaLaInO₄. *Materials*, 2022, vol. 15, pp. 7351.
- Tarasova N., Bedarkova A., Animitsa I. Novel Pr-Doped BaLaInO₄ Ceramic Material with Layered Structure for Proton-Conducting Electrochemical Devices. *Applied Sciences*, 2023, vol. 13, pp. 1328.
- Tarasova N. A., Galisheva A. O., Animitsa I. E., Lebedeva E. L. Oxygen-Ion and Proton Transport in Sc-Doped Layered Perovskite BaLaInO₄. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2021, vol. 57, pp. 1008–1014.
- Tarasova N., Galisheva A., Animitsa I., et al. Novel proton-conducting layered perovskite based on BaLaInO₄ with two different cations in B-sublattice: Synthesis, hydration, ionic (O²⁺, H⁺) conductivity. *International journal of hydrogen energy*, 2022, vol. 47, pp. 1897–18982.

Информация об авторах

А. В. Егорова — младший научный сотрудник;

К. Г. Белова — кандидат химических наук, научный сотрудник;

А. О. Бедарькова — аспирант, младший научный сотрудник;

И. Е. Анимитца — доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник;

Н. А. Тарасова — доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

A. V. Egorova — Junior Researcher;

K. G. Belova — PhD (Chemistry), Researcher;

A. O. Bedarkova — Graduate Student, Junior Researcher;

I. E. Animitsa — Dr. Sc. (Chemistry), Chief Researcher;

N. A. Tarasova — Dr. Sc. (Chemistry), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 06.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 06.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 661.846 + 546.88
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.020

СЕРНОКИСЛОТНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ СЕРПЕНТИНИТОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ СЕМИВОДНОГО СУЛЬФАТА МАГНИЯ

**Станислав Викторович Жуков¹, Андрей Валерьевич Нечаев², Андрей Михайлович Чемяков³,
Сергей Владимирович Шестаков⁴**

1, 2, 3, 4 «ГК «Русредмет», Санкт-Петербург, Россия

¹szhukov@rusredmet.ru

²anechaev@rusredmet.ru

³achemekov@rusredmet.ru

⁴secretar@rusredmet.ru

Аннотация

Приводится разработанная технология переработки серпентинита сернокислотным способом, которая предусматривает следующие операции: сернокислотное выщелачивание серпентинита, очистку от примесей магнийсодержащего раствора и выделение кристаллов сульфата магния. Также установлено влияние концентрации серной кислоты на степень вскрытия серпентинитового сырья.

Ключевые слова

серпентинит, серная кислота, выщелачивание, брусит, сульфат магния

Для цитирования:

Сернокислотная технология переработки серпентинитов с получением семиводного сульфата магния / С. В. Жуков [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 110–115. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.020

Original article

SULFURIC ACID TECHNOLOGY FOR PROCESSING SERPENTINITES WITH OBTAINING MAGNESIUM SULPHATE SEPTHYDRATE

Stanislav V. Zhukov¹, Andrey V. Nechaev², Andrey M. Chemekov³, Sergey V. Shestakov⁴

1, 2, 3, 4 GK "Rusredmet", Saint Petersburg, Russia

¹szhukov@rusredmet.ru

²anechaev@rusredmet.ru

³achemekov@rusredmet.ru

⁴secretar@rusredmet.ru

Abstract

The paper presents the developed technology for the processing of serpentinite by the sulfuric acid method. The technology provides for the following operations: sulfuric acid leaching of serpentinite, purification from impurities of a magnesium-containing solution and isolation of magnesium sulfate crystals. Also, the influence of the concentration of sulfuric acid on the degree of opening was established.

Keywords:

serpentinite, sulfuric acid, leaching, brucite, magnesium sulfate

For citation:

Sulfuric acid technology for processing serpentinites with obtaining magnesium sulphate septyhydrate / S. V. Zhukov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 110–115. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.020

Введение

Магниево-минералы и соли очень распространены в природе, поэтому обеспечение магнийсодержащим сырьем (карналлитом, доломитом, магнезитом, а также серпентинитом и бруситом) оценивается как высокое. К настоящему времени данные материалы значительно представлены на мировом и региональных рынках минерального сырья. Так, например, запасами более 100 млн т магнезита и брусита обладают такие страны, как Россия, Китай, Австралия, Северная Корея и др. Отмечается, что в мире наблюдается устойчивый спрос на магнийсодержащую продукцию. В связи с этим поиск источников сырья и их вовлечение в производство для получения магнийсодержащей продукции — весьма актуальная задача.

В настоящее время известны несколько вариантов технологической переработки серпентинита, предложенных в основном для кондиционного минерала, образующего самостоятельные месторождения. Большинство из этих вариантов направлено на выделение магниальной составляющей серпентинита путем кислотной обработки. Отличие известных схем друг от друга касается вида используемой кислоты [1–5], режимов проведения процесса и получаемых конечных продуктов.

Характеристика исходного сырья

В качестве исходного сырья использовался серпентинит, состав которого представлен в табл. 1. Также в табл. 2 приведен фазовый анализ, выполненный на порошковом дифрактометре Bruker D2 Phaser. Количество фаз рассчитано методом Ритвелда в специализированной программе Topas.

Анализ показывает, что данный серпентинит состоит из гидросиликатов (лизардита, талька, хлорита), а также в составе диагностируется магнетит (рис. 1).

Таблица 1

Химический состав серпентинита

Характеристика пробы	Содержание компонента, % мас.								ППП (900 °С)	Влага, %
	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	NiO	MnO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃		
Серпентинит	33,8	36,0	7,09	2,14	0,23	0,1	0,39	1,53	11,8	0,2

Таблица 2

Фазовый состав серпентинитов по данным исполнителя

Фаза	Брутто формула	С, %
Лизардит	H ₄ Mg ₃ O ₉ Si ₂	16,8
Лизардит 1Т	H ₄ Mg ₃ O ₉ Si ₂	17,8
Тальк	H ₂ Mg ₃ O ₁₂ Si ₄	25,4
Хлорит IIb	H ₄ Mg ₃ O ₉ Si ₂	28,2
Магнетит	Fe ₃ O ₄	11,8

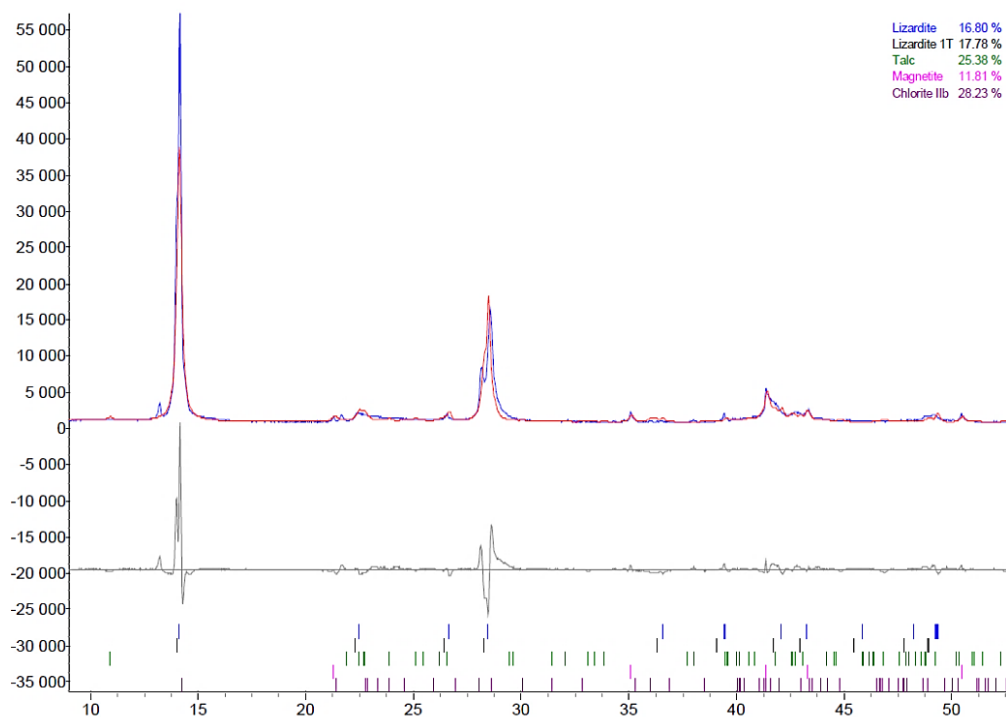


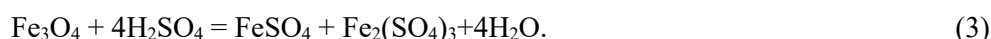
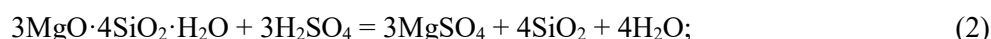
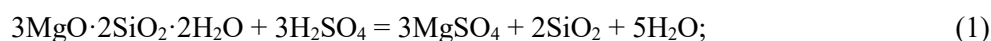
Рис. 1. Дифрактограмма серпентинита

Результаты

Сернокислотное выщелачивание

Одним из основных продуктов разработанной технологии является семиводный сульфат магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Поэтому в качестве вскрывающего реагента выбрана серная кислота.

Взаимодействие серной кислоты с основными компонентами серпентинитового сырья описывается следующим уравнением реакции:



Условия проведения экспериментов и извлечение компонентов в сульфатный раствор представлены в табл. 3, график зависимости извлечения компонентов от концентрации серной кислоты представлен на рис. 2.

Таблица 3

Извлечения компонентов в ходе исследований влияния концентрации серной кислоты при вскрытии серпентинитового сырья

Условия				Извлечение компонентов, %							
$C(H_2SO_4)$, г/л	Т : Ж	t , °С	τ , ч	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	MnO
250	1:3,5	90	5	73,3	0,1	43,0	38,5	40,2	46,1	54,4	33,8
300	1:3,5	90	5	78,7	0,1	46,9	41,8	44,0	50,0	61,0	39,2
350	1:3,5	90	5	87,3	0,1	64,3	31,2	50,0	50,5	59,0	49,4
400	1:3,5	90	5	89,4	0,1	70,2	13,5	50,1	51,3	63,4	58,3
450	1:3,5	90	5	93,8	0,1	85,3	12,9	50,9	50,9	64,5	62,5

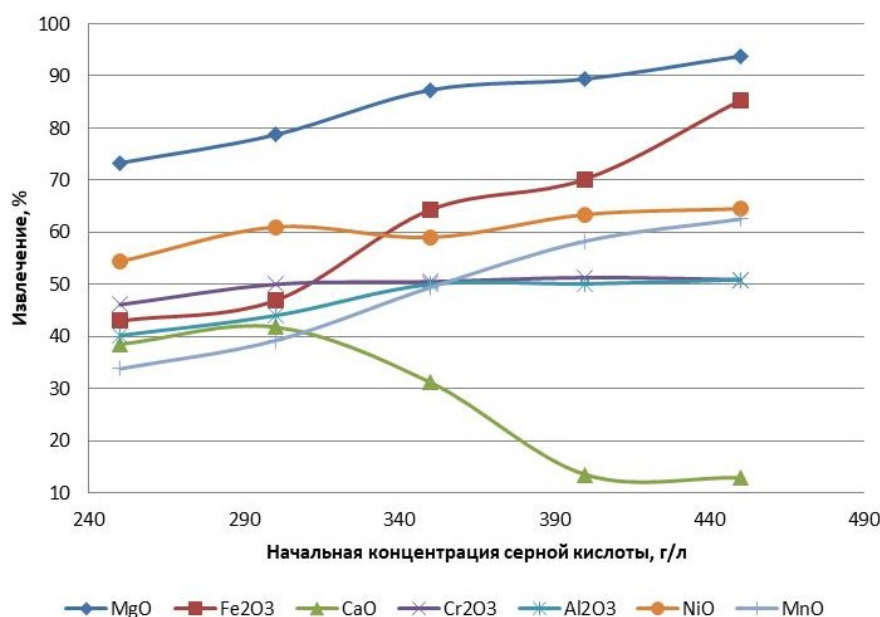


Рис. 2. Зависимость степени извлечения основных и примесных компонентов от концентрации серной кислоты при выщелачивании серпентинита

Из таблицы 3 и графиков на рис. 2 видно, что при увеличении концентрации серной кислоты степень извлечения в раствор магния, железа, марганца, алюминия увеличивается, при этом степень извлечения хрома начиная с концентрации 300 г/л остается постоянной, тогда как степень перехода кальция в раствор снижается при увеличении концентрации серной кислоты, что объясняется снижением растворимости гипса в растворах серной кислоты.

Очистка от примесей

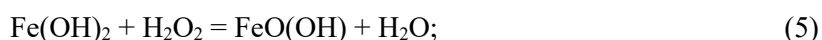
Для получения готового продукта — семиводного сульфата магния — фильтраты после выщелачивания серной кислотой подвергаются нейтрализации и очистке от основных примесей. Фильтраты вскрытия серпентинита представляют собой раствор сульфата магния с примесями железа, хрома, никеля, марганца, алюминия, кальция и свободную серную кислоту (усредненный состав раствора представлен в табл. 4). В качестве реагента-осадителя использовали природный гидроксид магния — брусит. При нейтрализации компоненты растворов вскрытия серпентинита взаимодействуют с реагентом-осадителем, образуя соответствующие гидроксиды. Свободная серная кислота нейтрализуется с образованием сульфата магния.

Таблица 4

Усредненный химический состав фильтрата после выщелачивания серпентинита

Содержание компонента, г/л									
MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	NiO	MnO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	H ₂ SO ₄	ρ, г/см ³
95,3	< 0,1	19,3	0,34	0,47	0,21	0,44	2,42	156,5	1,332

Учитывая рН гидратообразования указанных выше элементов, необходимо нейтрализовать раствор до рН = 10,0–11,0 для количественного осаждения всех примесей. Однако при этом начинает осаждаться Mg(OH)₂ (рН⁰_{гидр.} = 8,4), что приведет к значительным потерям магния с железистым осадком. Поэтому в процессе нейтрализации необходимо поддерживать рН = 7,0–8,0. В данном интервале рН количественно осаждаются гидроксиды железа (III), хрома (III), алюминия (III), никеля (II), тогда как гидроксиды железа (II) и марганца (II) осаждаются частично. Поэтому необходимо окислить образующиеся в результате нейтрализации гидроксиды железа (II) и марганца (II) до легкоосаждаемых форм. При добавлении окислителя (H₂O₂) протекают следующие химические реакции:



Химический состав фильтрата после выщелачивания серпентинита, поступающий на очистку от примесей, представлен в табл. 4.

Очистку проводили следующим образом. Фильтрат после выщелачивания нагревали до 80 °С и затем при интенсивном перемешивании дозировали суспензию брусита 300 г/л по твердому до рН = 6,8–7,0. Далее приливали пероксид водорода для окисления железа и марганца. Полученную пульпу выдерживали в течение 30 мин. По окончании выдержки отделяли железистый осадок от раствора фильтрацией на нутч-филт্রে. Очищенный от примесей раствор (состав представлен в табл. 5) направляется на упаривание и кристаллизацию с выделением кристаллов MgSO₄·7H₂O.

Из таблицы 5 видно, что все примеси кроме кальция количественно переходят в железистый осадок. Степень очистки раствора сульфата магния от примесей более 99 %.

Таблица 5

Состав раствора после очистки от примесей

Содержание компонента, г/л									
MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	NiO	MnO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	pH	ρ, г/см ³
108,6	< 0,01	< 0,01	0,28	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	7,33	1,275

Выделение MgSO₄·7H₂O

В системе MgSO₄-H₂O насчитывается восемь гидратов сульфата магния с содержанием кристаллизационной воды 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 12. При комнатной температуре из водных растворов кристаллизуется эпсомит MgSO₄·7H₂O, а выше 48 °С — сакиит MgSO₄·6H₂O, который в интервале

87–92 °С плавится инконгруэнтно с образованием метастабильных $MgSO_4 \cdot 5H_2O$ и $MgSO_4 \cdot 4H_2O$. Твердый $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ при 106 °С переходит в $MgSO_4 \cdot 3H_2O$, последний — в $MgSO_4 \cdot 2H_2O$ при 122–124 °С. От 161 до 169 °С $MgSO_4 \cdot 2H_2O$ переходит в $MgSO_4 \cdot H_2O$ — кизерит. Из водных растворов стабильный кизерит кристаллизуется при температурах выше 67,5 °С [6].

Выделение кристаллов $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ проводили следующим образом. Очищенный от примесей раствор упаривали до 400 г/л по сульфату магния, затем охлаждали при перемешивании до температуры окружающей среды. Химический состав полученных кристаллов семиводного сульфата магния представлен в табл. 6.

Таблица 6

Химический состав полученного семиводного сульфата магния

Содержание компонента, %									
MgO	SO ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	NiO	MnO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	ППП
16,34	32,45	< 0,01	< 0,01	< 0,1	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	51,11

На основании проведенных экспериментов разработана и опробована технологическая схема переработки серпентинита сернокислотным способом (рис. 4) с получением семиводного сульфата магния. Серпентинитовое сырье поступает на подготовку (дробление, измельчение и классификация), затем водно-серпентинитовая пульпа поступает на выщелачивание серной кислотой. После выщелачивания отделяется остаток, а сернокислый раствор поступает на очистку от примесей гидролитическим методом. Далее очищенный от примесей раствор поступает на упаривание и кристаллизацию с выделением семиводного сульфата магния, маточный раствор при этом возвращается в оборот на стадию упаривания.



Рис. 3. Принципиальная технологическая схема переработки серпентинита сернокислотным способом

Выводы

Установлено влияние концентрации серной кислоты при выщелачивании серпентинита на переход основных и примесных элементов в раствор. При увеличении концентрации серной кислоты возрастает степень извлечения основных и примесных компонентов, кроме кальция. Также стоит отметить, что кремний полностью остается в остатке после выщелачивания.

Гидролитическая очистка раствора выщелачивания с применением природного брусита и пероксида водорода позволяет получить чистый раствор сульфата магния, пригодный для выделения целевого продукта с содержанием основного вещества не менее 99,9 %.

Список источников

1. Широян Д. С., Громова И. В., Элжиркаев Р. А. Изучение возможности переработки серпентинито-магнезитового сырья Халиловского месторождения на сульфат магния // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. XXVIII, № 5. С. 122–125.
2. Сагарунян С. А., Арустамян А. Г., Агамян Э. С., Назарян Э. М., Сагарунян А. С. Исследование процессов комплексной переработки серпентинитов // Труды КНЦ РАН. 2018. Вып. 9. С. 187–191.
3. Габдуллин А. Н., Калинин И. И., Печерских Е. Г., Семенищев В. С. Получение высокодисперсного кремнезема методом азотнокислотной переработки серпентинита // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия». 2011. Т. 24 (63), № 3. С. 44–47.
4. Пат. RU 2292300 С1. Способ переработки серпентинита / Калинин И. И., Габдуллин А. Н.; опубл. 2005.
5. Зулумян Н. О., Оганесян Э. Б., Оганесян З. Г. О термокислотной обработке серпентинитов северо-восточного побережья озера Севан // Доклады НАН РА. Неорганическая химия. 2002. Т. 102, № 3. С. 55.
6. Позин М. Е. Технология минеральных солей (удобрений, пестицидов, промышленных солей, окислов и кислот). Изд. 4-е, испр. Л.: Химия, 1974. Ч. 1. 792 с.

References

1. Shiroyan D. S., Gromova I. V., Elzhirkaev R. A. Izuchenie vozmozhnosti pererabotki serpentinito-magnezitovogo syr'ya Halilovskogo mestorozhdeniya na sulfat magniya [Studying the possibility of processing serpentinite-magnesite raw materials of the Khalilovsk deposit into magnesium sulfate]. *Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2014, Vol. XXVIII, No. 5, pp. 122–125. (In Russ.).
2. Sagarunyan S. A., Arustamyan A. G., Agamyan E. S., Nazaryan E. M., Sagarunyan A. S. Issledovanie processov kompleksnoy pererabotki serpentinitov [Investigation of the processes of complex processing of serpentinites]. *Trudy KNC RAN* [Proceedings of the KSC RAS], 2018, no. 9, pp. 187–191. (In Russ.).
3. Gabdullin A. N., Kalinichenko I. I., Pecherskikh E. G., Semenishchev V. S. Poluchenie vysokodispersnogo kremnezema metodom azotnokislotnoy pererabotki serpentinita [Obtaining highly dispersed silica by the method of nitric acid processing of serpentinite]. *Uchenye zapiski Tavricheskogo nacional'nogo universiteta im. V. I. Vernadskogo. Seriya "Biologiya, himiya"* [Scientific notes of the Taurida National University named after V.I. Vernadsky. Series "Biology, chemistry"], 2011, V. 24 (63), No. 3, pp. 44–47. (In Russ.).
4. Pat RU 2292300 C1. *Sposob pererabotki serpentinita* [Method for processing serpentinite]. Kalinichenko I. I., Gabdullin A. N. (In Russ.).
5. Zulumyan N. O., Oganesyanyan E. B., Oganesyanyan Z. G. O termokislotnoy obrabotke serpentinitov severo-vostochnogo poberezh'ya ozera Sevan [On the thermal acid treatment of serpentinites of the northeastern coast of lake Sevan]. *Doklady NAN RA. Neorganicheskaya himiya* [Reports of the National Academy of Sciences of the Republic of Armenia. Inorganic chemistry], 2002, Vol. 102, No. 3, pp. 55. (In Russ.).
6. Pozin M. E. *Tekhnologiya mineral'nyh soley (udobrenij, pesticidov, promyshlennyh soley, okislov i kislot)* [Technology of mineral salts (fertilizers, pesticides, industrial salts, oxides and acids)]. Leningrad, Chemistry, 1974, part 1, 792 p. (In Russ.).

Информация об авторах

С. В. Жуков — кандидат технических наук, заместитель руководителя НИЦ;
А. В. Нечаев — кандидат технических наук, генеральный директор;
А. М. Чемяков — заместитель начальника аналитической лаборатории;
С. В. Шестаков — главный технолог.

Information about the authors

S. V. Zhukov — PhD (Engineering), Deputy Head of R & D;
A. V. Nechaev — PhD (Engineering), CEO;
A. M. Chemyakov — Deputy Head of analytical laboratory;
S. V. Shestakov — chief technologist.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 662.749.2
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.021

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В УГОЛЬНОЙ ШИХТЕ МЕЛКОДИСПЕРСНОЙ КОКСОВОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАЧЕСТВЕННОГО КОКСА

**Елена Владимировна Карунова¹, Василий Леонидович Викулов², Оксана Александровна Калько³,
Ирина Васильевна Сорокина⁴**

^{1, 2, 4}«Северсталь», Череповецкий металлургический комбинат, Череповец, Россия

^{1, 2, 3}Череповецкий государственный университет, Череповец, Россия

¹evkarunova@severstal.com, <http://orcid.org/0000-0002-8817-4907>

²vlvikulov@severstal.com

³oakalko@chsu.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8158-5626>

⁴ivsorokina@severstal.com

Аннотация

Представлены результаты лабораторных и промышленных исследований коксовой пыли в качестве мелкодисперсной добавки к угольной шихте. Проводились исследования по коксованию экспериментальных угольных шихт с добавлением различного количества коксовой пыли, оценивались качественные характеристики полученного кокса. На основе результатов определен оптимальный с точки зрения технико-экономических показателей процент участия добавки в угольной шихте.

Ключевые слова:

доменное производство, кокс, уголь, прочность кокса, мелкодисперсные коксовые добавки

Для цитирования:

Использование в угольной шихте мелкодисперсной коксовой добавки для получения качественного кокса / Е. В. Карунова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 116–121. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.021

Original article

USE OF A FINE COKE ADDITIVE IN COAL CHARGE TO OBTAIN QUALITY COKE

Elena V. Karunova¹, Vasily L. Vikulov², Oksana A. Kalko³, Irina V. Sorokina⁴

^{1, 2, 4}Severstal, Cherepovets Metallurgical Plant, Cherepovets, Russia

^{1, 2, 3}Cherepovets State University, Cherepovets, Russia

¹evkarunova@severstal.com, <http://orcid.org/0000-0002-8817-4907>

²vlvikulov@severstal.com

³oakalko@chsu.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8158-5626>

⁴ivsorokina@severstal.com

Abstract

This paper presents the results of laboratory and industrial studies of coke dust as a finely dispersed additive to coal charge. Studies were carried out on the coking of experimental coal charges with the addition of various amounts of coke dust, and the quality characteristics of the obtained coke were evaluated. Based on the results obtained, the optimal percentage of additive participation in the coal charge was determined from the point of view of technical and economic indicators.

Keywords:

blast furnace production, coke, coal, strength of coke, finely dispersed coke additives

For citation:

Use of a fine coke additive in coal charge to obtain quality coke / E. V. Karunova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 116–121. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.021

В современных условиях развития промышленности постоянно повышается энергопотребление и ужесточаются экологические требования к производственным процессам, что делает весьма актуальным создание новых энергосберегающих технологий, которые обеспечивают рециклинг различных отходов производств и снижение негативного воздействия на окружающую среду. Следует особо отметить, что полученные продукты должны удовлетворять определенным качественным характеристикам, а внедряемые технологии — минимизировать издержки производства.

Современная стратегия крупных металлургических предприятий заключается в производстве стали с низкими затратами и высоким качеством выпускаемой продукции, при этом максимальное внимание уделяется вопросам охраны окружающей среды и социальным проблемам. Для успешной реализации стратегических задач необходимо внедрение новых и усовершенствование уже существующих технологий, которые основаны на использовании низкочастотных или беззастотных проектов улучшения. Одним из приоритетных научно-технических направлений развития коксохимии является экономически целесообразное использование твердых отходов производства кокса.

Коксовая пыль — один из техногенных отходов коксохимических предприятий, образующийся в процессе работы аспирационных установок при выполнении различных технологических операций, связанных с производством кокса (рассортировки валового кокса, сухого тушения кокса, перегрузках кокса и т. д.). В среднем на одном коксохимическом предприятии в год может образовываться 18 000–20 000 т коксовой пыли [1], которая практически не находит применения из-за сложности с ее погрузкой и транспортировкой. Поэтому ее утилизация для коксохимических производств является весьма актуальной проблемой.

Основное направление переработки мелких классов кокса — это производство брикетов [2, 3] и добавление их в шихту для коксования [4, 5]. Анализ литературных источников подтвердил, что проблема утилизации мелких классов кокса периодически возникает на многих предприятиях [6]. До недавнего времени коксовая пыль, образующаяся при коксохимическом производстве ПАО «Северсталь», экспортировалась. Однако в сложившихся геополитических условиях появилась необходимость использования данного продукта в технологической цепочке комбината.

Технология использования мелкодисперсных коксовых добавок подразумевает добавление образующегося на предприятии отхода аспирации — коксовой пыли — в угольную шихту с последующим получением доменного кокса в процессе высокотемпературного коксования. Коксовая пыль в процессе коксования сама по себе является инертным веществом. Из-за высокой пористости и большой удельной площади поверхности она имеет большую площадь контакта с жидким материалом активных частиц, связь между которыми обуславливается адсорбцией твердых частиц в жидкой фазе. С одной стороны, коксовая пыль уменьшает усадку полукокса и количество выхода летучих материалов на этапе затвердевания, снижая усадку материала на двух этапах. С другой стороны, из-за своей пористой структуры она позволяет уменьшить напряжение, возникающее при сжатии коксового пирога, и снизить пористость кокса.

Технология использования мелкодисперсных добавок при производстве кокса кроме возможности утилизации техногенных отходов также имеет ряд преимуществ, например, позволяет расширить сырьевую базу коксования, снизить закупочную стоимость шихты, позволяет воздействовать на процессы, протекающие на стадии пластического состояния, для улучшения прочностных свойств кокса и увеличения выхода его крупных классов. Изменение характера термического разложения шихт при использовании коксовой добавки объясняется улучшением сорбционного взаимодействия связующего с наполнителем и протеканием в сорбированной массе низкотемпературных реакций поликонденсации, приводящих к выделению легколетучих продуктов с образованием более высокомолекулярных продуктов уплотнения. Таким образом, создаются условия для глубокого протекания поликонденсационных процессов с образованием более устойчивых углеродистых систем [7], но наряду с этим существует вероятность снижения прочностных свойств кокса после реакции с диоксидом углерода (CSR, %).

Данная работа направлена на определение оптимальной доли участия (процента по массе) коксовой пыли в угольной шихте, при котором возможно получение кокса заданного качества.

В рамках лабораторных исследований определялись: 1) возможность участия коксовой добавки в угольной шихте для коксования; 2) влияние определенного процента добавки коксовой пыли на качественные характеристики получаемого кокса.

Лабораторные исследования проводились в несколько этапов. Первоначально в качестве коксовой добавки рассматривалась коксовая мелочь — отсев кокса, имеющий крупность от 0 до 10 мм. Установлено, что внесение в угольную шихту данного продукта значительно снижает качественные характеристики как по показателю CSR («горячей» прочности кокса), так и по показателям M40 / M10 («холодной» прочности

кокса). Дальнейшие эксперименты подтвердили, что негативное влияние на качество кокса связано непосредственно с крупностью коксовой добавки. Поэтому для второго этапа исследований в качестве добавки использовали угольную пыль, имеющую крупность 0 до 0,5 мм.

Лабораторные коксования выполнялись сериями с обязательным участием «нулевой» базы, поэтому результаты влияния процента коксовой добавки на качество получаемого кокса могут быть представлены в виде абсолютного и относительного изменений, что имеет несомненную практическую значимость.

На рисунке 1 представлены зависимости влияния процента коксовой пыли в составе шихты на «холодные» и «горячие» прочностные характеристики кокса. Экспериментально установлено, что влияние процента коксовой добавки на прочностные характеристики кокса не является линейным, рекомендованный процент коксовой добавки в составе шихты не более 5 %. Как видно из приведенных данных, при использовании в лабораторном эксперименте 5 % коксовой пыли не выявлено ухудшения прочности кокса по показателю M10, наметилась тенденция по небольшому улучшению показателя M40, но наблюдалось снижение «горячей» прочности по показателю CSR.

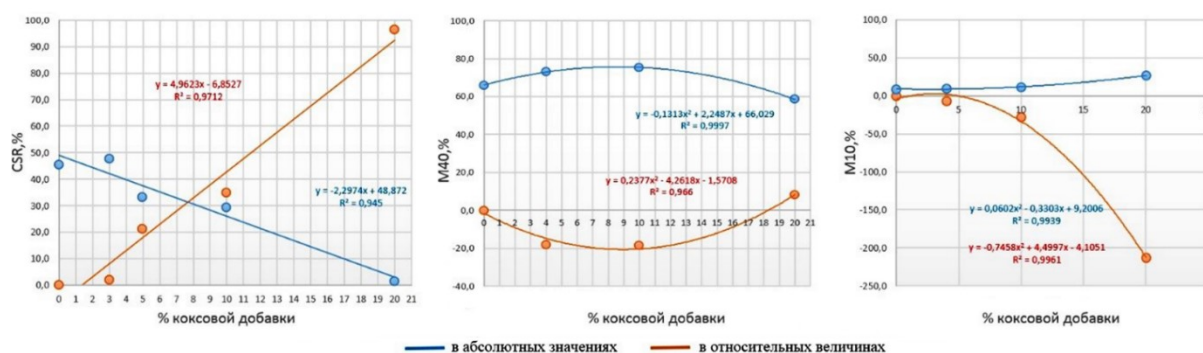


Рис. 1. Графики зависимости процента коксовой добавки в составе шихты на показатели прочности кокса

Анализ исследовательских данных, полученных на лабораторной установке для коксования, показал, что при проведении испытаний в промышленных условиях целесообразно: 1) использовать только коксовую пыль как мелкодисперсную коксовую добавку с содержанием класса -0,5 мм не менее 95 %; 2) вводить в состав шихты для коксования не более 5 % коксовой пыли; 3) применять добавку в качестве замены углей отошающей группы.

Промышленный эксперимент проводили в коксовом цехе № 1 коксоагломерационного производства ПАО «Северсталь» с целью оценки влияния 5 %-й коксовой добавки в шихте на качество кокса. За базовые значения для сравнения был принят сопоставимый период использования равноценной угольной шихты без коксовой добавки. В период проведения эксперимента отсутствовали изменения заданных технологических параметров работы коксовой батареи, то есть можно обоснованно полагать, что результаты промышленного эксперимента и базового периода получены в максимально приближенных друг к другу условиях.

Качественные характеристики кокса, полученного из угольной шихты с 5 %-й коксовой добавкой, и качественные характеристики кокса, полученного в базовый период, приведены в таблице. Как видно из таблицы, показатели технического анализа и «холодная» прочность по M10 не изменились. Показатель «холодной» прочности M40 и средний размер куска выросли, а показатель «горячей» прочности CSR снизился, но остался в границах лабораторного прогноза.

Качественные характеристики кокса

Показатель		Кокс их шихты базового состава	Кокс из шихты с 5 % добавкой коксовой пыли
1		2	3
Технический анализ	Влага	0,3	0,3
	Ad, %	10,8	10,9
	Vdaf, %	0,8	0,7
	Sd	0,61	0,58

Окончание таблицы

1		2	3
Ситовый анализ, %	> 80	16,0	5,7
	60–80	48,8	41,9
	40–60	21,3	30,9
	25–40	9,3	15,4
	0–25	4,6	6,1
Средний размер куска		62,8	62,8
Прочностные характеристики, %	M40, %	75,1	67,2
	M10, %	7,6	7,7
	CSR, %	36,2	44,2
	CRI, %	41,2	38,3

По результатам проведенного промышленного эксперимента можно утверждать, что: 1) разработана и опробована схема подачи мелкодисперсной коксовой добавки в шихту для коксования; 2) подтверждено отсутствие влияния коксовой добавки на технико-эксплуатационные характеристики коксовой батареи; 3) установлено отсутствие повышения ампеража при выдаче кокса и уноса мелких классов с коксовым газом; 4) показана неизменность значения показателя НРХ в смоле; 5) при введении добавки наблюдается укрупнение куска кокса; 6) зависимости по влиянию 5 %-й мелкодисперсной коксовой добавки на качественные характеристики кокса, полученные в лабораторных условиях, подтвердились в промышленных условиях.

На рисунке 2 представлены графики отличия качественных характеристик кокса от базовых значений. На основании полученных в лабораторных условиях зависимостей рассчитаны прогнозные значения качественных характеристик кокса при введении в угольную шихту 5 %-й коксовой добавки. Как видно из представленных графиков, тенденция изменения качественных характеристик кокса совпадает с данными, полученными в лабораторных условиях.

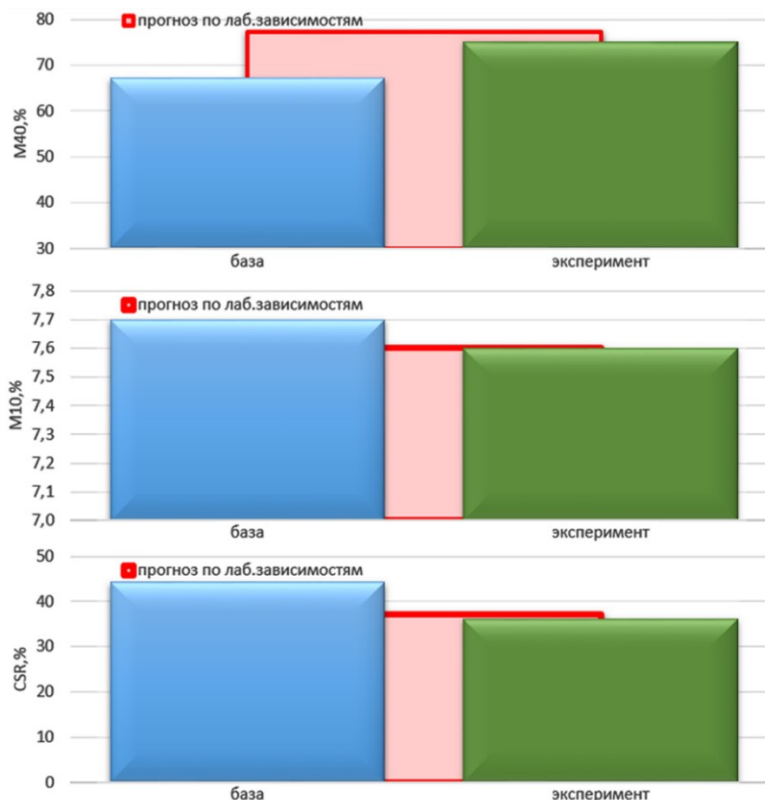


Рис. 2. Сравнение качественных характеристик кокса, полученных в экспериментальный и базовый периоды

В течение 2022 г. технология использования мелкодисперсной коксовой добавки была разработана и внедрена на всех блоках коксовых батарей. Сейчас на ПАО «Северсталь» коксовую пыль используют как один из компонентов основного сырья для производства кокса, что позволяет замещать дорогой спекающийся уголь и снижать закупочную стоимость угольной шихты. Предложенная технология позволяет одновременно решать экологические и экономические вопросы при отсутствии рынков сбыта коксовой пыли. Подтверждённый экономический эффект от реализации данной технологии составляет 29 млн руб. в месяц (348 млн руб. в год).

В целом по результатам проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы.

1. Ведение в шихту для коксования коксовых добавок не влияет на технико-эксплуатационные характеристики работы коксовых батарей.

2. Коксовая мелочь без дополнительной обработки (дробления) негативно влияет на качество кокса.

3. Для минимизации негативного влияния на качество кокса коксовая добавка должна иметь мелкодисперсный состав (-0,5 мм), а её доля в шихте должна не превышать 5 %.

4. Так как коксовая добавка выполняет роль отошающего компонента шихты, она должна замещать высокометаморфизованные угли.

5. При использовании мелкодисперсной коксовой добавки укрупняется средний размер куска кокса.

6. Подтверждено положительное влияние 5 %-й мелкодисперсной коксовой добавки на показатель качества кокса М40.

7. Использование коксовой пыли в шихте для коксования позволяет утилизировать техногенный отход, повысить экологичность производства и получить дополнительный экономический эффект.

Список источников

1. Солодов В. С., Черкасова Т. Г., Субботин С. П. и др. Анализ возможности применения брикетов из коксовой мелочи в ваграночном производстве ПАО «Кокс» // Кокс и химия. 2019. № 10. С. 18–20.
2. Михновец Д. Н., Дубиняк К. П. Перспективы утилизации коксовой мелочи // Литье и металлургия. 2012. № 3 (67). С. 307–308.
3. Марченко В. А. Разработка способов и технических средств классификации и брикетирования коксовой мелочи // Труды международной научно-практической конференции. Энергетическая безопасность России. Новые подходы к развитию угольной промышленности. Кемерово, 08–11 октября 2013 года. Кемерово, 2013. С. 182–184.
4. Кузниченко В. М., Сытник А. В., Курбак С. С. Технологические аспекты использования коксовой пыли УСТК в шихте для трамбования при производстве доменного кокса // Углехимический журнал. 2015. № 3. С. 32–36.
5. Швед В. С., Березин А. В. Коксовая пыль как компонент угольной шихты // Кокс и химия. 2009. № 5. С. 19–21.
6. Зеленский О. И. Современные направления использования неспекающих добавок в производстве кокса // Углехимический журнал. 2013. № 3. С. 32–34.
7. Еремин А. Я., Глянченко В. Д., Чевлытко Н. К. и др. О механизме действия спекающих органических добавок // Кокс и химия. 1985. № 12. С. 5–7.

References

1. Solodov V. S., Cherkasova T. G., Subbotin S. P. etc. Analiz vozmozhnosti primeneniya briкетов iz koksovoj melochi v vagranochnom proizvodstve PAO "Koks" [Analysis of the possibility of using briquettes from coke breeze in the cupola production of PJSC Koks]. *Koks i himiya* [Coke and chemistry], 2019, no. 10, pp. 18–20. (In Russ.).
2. Mikhnovets D. N., Dubinyak K. P. Perspektivy utilizatsii koksovoj melochi [Prospects for recycling coke breeze]. *Lit'e i metallurgiya* [Casting and metallurgy], 2012, no. 3 (67), pp. 307–308. (In Russ.).
3. Marchenko V. A. Razrabotka sposobov i tekhnicheskikh sredstv klassifikatsii i briketirovaniya koksovoj melochi [Development of methods and technical means of classification and briquetting of coke breeze]. *Trudy mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferentsii. Energeticheskaya bezopasnost' Rossii. Nove podhody k razvitiyu ugol'noj promyshlennosti* [Proceedings of the International scientific and practical conference. Energy security of Russia. New approaches to the development of the coal industry]. Kemerovo, 08–11 October 2013. Kemerovo, 2013, pp. 182–184. (In Russ.).
4. Kuznichenko V. M., Sytnik A. V., Kurbak S. S. Tekhnologicheskie aspekty ispol'zovaniya koksovoj pyli USTK v shihtе dlya trambovaniya pri proizvodstve domennogo koksa [Technological aspects of the use of USTK coke dust in the charge for ramming in the production of blast furnace coke]. *Uglekhimicheskij zhurnal* [Coal Chemical Journal], 2015, no. 3, pp. 32–36. (In Russ.).

5. Shved V. S., Berezin A. V. Koksovaya pyl' kak komponent ugol'noj shihty [Coke dust as a component of coal charge]. *Koks i himiya* [Coke and chemistry], 2009, no. 5, pp. 19–21. (In Russ.).
6. Zelensky O. I. Sovremennye napravleniya ispol'zovaniya nespekayushchih dobavok v proizvodstve koksa [Modern trends in the use of non-caking agent in the production of coke]. *Uglekhimicheskij zhurnal* [Coal Chemical Journal], 2013, no. 3, pp. 32–34. (In Russ.).
7. Eremin A. Ya., Gloschenko V. D., Chevlytko N. K. etc. O mekhanizme dejstviya spekayushchih organicheskikh dobavok [On the mechanism of action of caking organic agent]. *Koks i himiya* [Coke and chemistry], 1985, no. 12, pp. 5–7. (In Russ.).

Информация об авторах

Е. В. Карунова — кандидат технических наук;
В. Л. Викулов — мастер;
О. А. Калько — кандидат технических наук, доцент;
И. В. Сорокина — начальник Коксохимической лаборатории.

Information about the authors

E. V. Karunova — PhD (Technical);
V. L. Vikulov — Master;
O. A. Kalko — PhD (Technical), Professor;
I. V. Sorokina — Head of the Laboratory.

Статья поступила в редакцию 14.02.2023; одобрена после рецензирования 04.04.2023; принята к публикации 08.04.2023.
The article was submitted 14.02.2023; approved after reviewing 04.04.2023; accepted for publication 08.04.2023.

Научная статья
УДК 542.61
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.022

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТА ИТТРИЯ ИЗ КОЛЛЕКТИВНОГО КОНЦЕНТРАТА РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КАРБОНАТНЫХ СРЕДАХ

**Елена Олеговна Королева¹, Екатерина Валерьевна Бояринцева²,
Сергей Илларионович Степанов³**

^{1, 2, 3}*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия*

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

²*boyarin_zavlab@mail.ru*

³*chao_step@mail.ru*

Аннотация

Изучено извлечение редкоземельных элементов (РЗЭ) среднетяжелой группы и иттрия из коллективного карбонатного концентрата Томторского месторождения в водные растворы карбоната натрия при различных условиях. Показана возможность селективного извлечения иттрия с получением 70–75 %-го иттриевого концентрата.

Ключевые слова:

иттрий, карбонатный концентрат, редкоземельные элементы, карбонат натрия

Для цитирования:

Королева Е. О., Бояринцева Е. В., Степанов С. И. Получение концентрата иттрия из коллективного концентрата редкоземельных элементов в карбонатных средах // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 122–126. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.022

Original article

PRODUCTION OF YTTRIUM CONCENTRATE FROM COLLECTIVE REE CONCENTRATE IN CARCONATE MEDIUM

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

^{1, 2, 3}*Mendeleev University of chemical technology of Russia, Moscow, Russia*

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

²*boyarin_zavlab@mail.ru*

³*chao_step@mail.ru*

Abstract

The paper presents the results of a study of the extraction of rare earth elements of their collective carbonate concentrate in aqueous solutions of sodium carbonate under various conditions. The possibility of selective extraction of yttrium and heavy group lanthanides with the production of 70% rough yttrium concentrate is shown.

Keywords:

yttrium, carbonate concentrate, rare earth elements

For citation:

Koroleva E. O., Boyarintseva E. V., Stepanov S. I. Production of yttrium concentrate from collective REE concentrate in carconate medium // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 122–126. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.022

Введение

Одной из основных стадий переработки редкоземельного сырья является его вскрытие минеральными кислотами, дезактивация полученных растворов, если сырье содержит примеси радиоактивных элементов, и выделение из дезактивированных растворов суммарных концентратов РЗЭ осадительным или экстракционным методами. При этом получаемые суммарные концентраты содержат все РЗЭ, присутствующие в исходном сырье [1]. В отличие от Се, который обладает переменной валентностью, и от La, который в некоторой степени отличается от соседних с ним РЗЭ, отделение Y, который особенно близок по химическим свойствам к Dy, Ho и Er, представляет собой трудную задачу. Из-за трудности отделения Y от лантаноидов иттриевой группы обычно задача на начальном этапе состоит не в количественном выделении целевого компонента в чистом виде с высоким выходом, а в отделении от него хотя бы основной массы РЗЭ. После этого проводят дальнейшую переработку полученного концентрата с получением соединений индивидуальных РЗЭ высокой степени чистоты.

Для разделения РЗЭ можно использовать различия в растворимости их соединений, например карбонатов. Карбонаты РЗЭ в воде ограниченно растворимы, однако их растворимость в водных растворах M_2CO_3 и $MHCO_3$, где M — Na^+ или NH_4^+ , возрастает с ростом атомного номера благодаря образованию анионных карбонатных комплексов различного состава [2]. Последовательность выделения карбонатов РЗЭ в осадок из карбонатного раствора происходит в порядке увеличения их растворимости и соответствует ряду $Pr < Nd < Sm < La < Gd < Yb < Lu < Y$. Это позволяет проводить фракционирование карбонатов РЗЭ, основанное на их различной растворимости [3, 4]. Благодаря различию в растворимости РЗЭ легкой и тяжелой групп в карбонатных средах, появляется возможность их разделения без использования жидкостной экстракции.

Целью настоящей работы явилось определение возможности разделения коллективного карбонатного концентрата РЗЭ, полученного из редкометалльной руды Томторского месторождения, на лёгкую и среднетяжелую группы в водных растворах карбонатов натрия и аммония.

Материалы и методы

Использовали воздушно-сухой карбонатный концентрат РЗЭ, полученный после сульфатизации рудного концентрата Томторского месторождения (Якутия). Содержание РЗЭ в образце исходного карбонатного концентрата по данным метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) представлено в табл. 1.

Таблица 1

Состав исходного карбонатного концентрата РЗЭ по данным ИСП-МС

Элемент	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
C, мас. %	0–0,01	1,7–2,5	11,8–15,3	22,4–25,4	1,8–2,3	8,3–11,4	0,3–0,4	0,1–0,7
Элемент	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
C, мас. %	0,1–0,35	0,01–0,05	0,01–0,02	0,001	0,01–0,001	0,0001	0,001	0,0001

Согласно данным рентгенофазового анализа образца карбонатного концентрата, основная фаза, которая была идентифицирована, соответствовала оксокарбонату Ce(III) состава $Ce_2O(CO_3)_2 \cdot H_2O$ или его смеси с фазами аналогичных карбонатов La(III) и Pr(III). Элементный состав используемого в работе образца концентрата по данным метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (СЭМ-ЭДС) представлен в табл. 2. Содержание основных РЗЭ (Ce, La, Nd, Pr, Y, и Sm), согласно данным СЭМ-ЭДС, варьируется в значительном интервале, что указывает на относительную неоднородность состава карбонатного концентрата.

Таблица 2

Состав исходного карбонатного концентрата РЗЭ по данным СЭМ-ЭДС

Точка	Содержание, мас. %										
	O	Ce	La	Nd	Pr	Y	Sm	Cl	F	Ca	Сумма
1	36,5	32,7	17,0	8,0	3,2	1,6	0,7	0,2	0,0	0,1	100
2	32,1	34,0	18,0	8,7	3,5	2,3	0,9	0,2	0,2	0,1	100
3	34,7	33,6	17,9	8,5	3,4	0,8	0,9	0,1	0,0	0,1	100
4	36,6	15,3	8,3	3,7	1,6	33,9	0,1	0,2	0,2	0,1	100

Изучение кинетических закономерностей процесса извлечения РЗЭ при обработке карбонатного концентрата РЗЭ водными растворами Na_2CO_3 , $(NH_4)_2CO_3$ проводили в стеклянной круглодонной двугорлой колбе, помещенной в ванну термостата. Температуру среды поддерживали с точностью $\pm 0,1$ °C. Перемешивание осуществляли при помощи якорной раскладной мешалки, которая присоединялась к двигателю перемешивающего устройства ПЭ-8100. Точность поддержания скорости вращения вала мешалки составляла ± 10 об/мин.

Опыты с акустической интенсификацией проводили при использовании ультразвукового титанового волновода стержневого типа, соединенного с генератором ультразвуковых волн и консолью управления аппарата «Булава–П» УЗАП–3/22–ОП (ОАО «Центр ультразвуковых технологии» город Бийск). Ультразвуковую обработку (УЗО) проводили при частоте (ν) $22 \pm 1,65$ кГц и интенсивности (I) > 10 Вт см⁻² в стационарных условиях.

Концентрацию РЗЭ в водных растворах определяли методом ИСП-МС в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д. И. Менделеева в рамках государственного контракта № 13.ЦКП.21.0009.

Результаты

Изучение кинетических зависимостей степеней извлечения РЗЭ из карбонатного концентрата водными растворами Na_2CO_3 при различных температурах позволило определить, что за 90–120 мин (при 40 и 25 °С) происходит достижение максимального извлечения РЗЭ в карбонатный раствор (рис. 1). Установлено, что при увеличении температуры до 75 °С после 30 мин перемешивания карбонатной пульпы наблюдается снижение скорости процесса и снижение концентрации РЗЭ в карбонатном растворе, соответствующее максимуму на кинетической кривой (см. рис. 1). Снижение концентрации РЗЭ с повышением температуры связано со склонностью к гидролизу карбонатных комплексов РЗЭ, степень которого увеличивается с повышением температуры, продолжительности процесса, радиуса катиона РЗЭ [2]. Подавление процесса гидролиза карбонатных комплексов РЗЭ может осуществляться как корректировкой pH (например, насыщением карбонатного раствора газообразным CO_2), так и понижением температуры раствора.

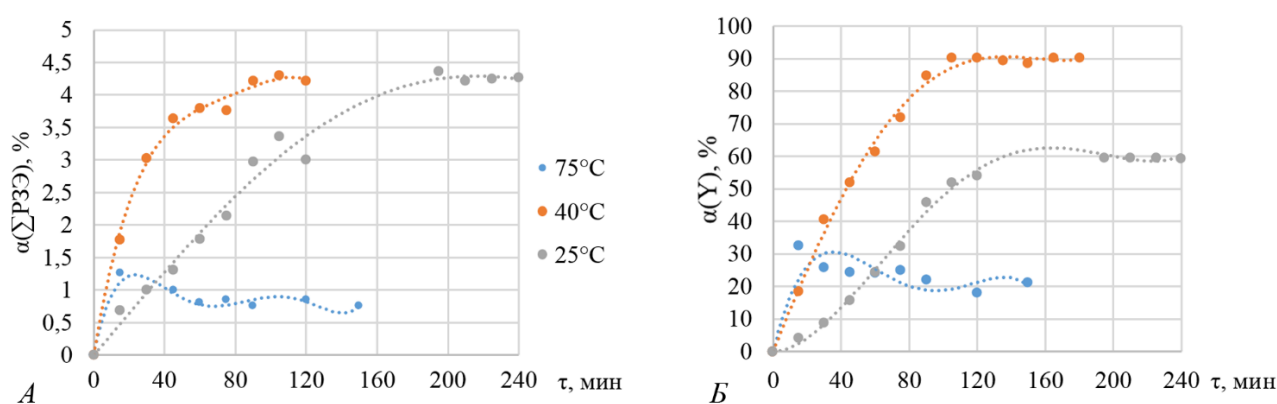


Рис. 1. Кинетические кривые извлечения суммы РЗЭ (А) и иттрия (Б) из карбонатного концентрата 2М водным раствором карбоната натрия при различных температурах и Т : Ж = 1 : 10

В условиях проведенных экспериментов оптимальная температура составила 40 °С. При данной температуре достигали максимального извлечения РЗЭ в карбонатный раствор. В то же время необходимо отметить, что через 5–10 ч во всех случаях происходило образование вторичных осадков в карбонатных маточных растворах после фильтрования пульпы, что указывает на медленное протекание процессов гидролиза карбонатных комплексов РЗЭ после охлаждения растворов до комнатной температуры.

Аналогичная ситуация наблюдается и при использовании 0,5М раствора карбоната натрия (рис. 2). Повышение температуры до 75 °С приводит к образованию максимума на кинетической кривой. Однако снижение концентрации карбоната натрия приводит к снижению степени извлечения как суммы РЗЭ, так и иттрия. Максимальная степень извлечения в данном случае составила 1,9 % для иттрия.

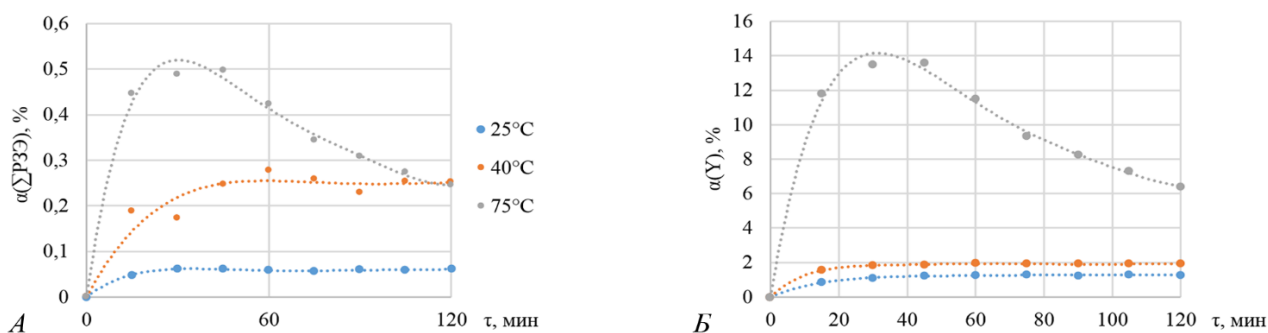


Рис. 2. Кинетические кривые извлечения суммы РЗЭ (А) и иттрия (Б) из карбонатного концентрата 0,5М водным раствором карбоната натрия при различных температурах и Т : Ж = 1 : 10

Относительно низкие степени извлечения целевых компонентов из концентрата РЗЭ в условиях карбонатной обработки требуют привлечения различных методов интенсификации процесса. Непрерывная УЗО карбонатной пульпы концентрата РЗЭ позволяет снизить время достижения максимальных концентрации РЗЭ в растворах с ~ 120 мин до ~ 30 мин (рис. 3). Однако достигаемые концентрации всех РЗЭ в карбонатном растворе в условиях УЗО существенно ниже по сравнению с аналогичными условиями без дополнительной обработки. Кинетические зависимости проходят через максимумы, которые более выражены для концентрированных растворов карбоната натрия.

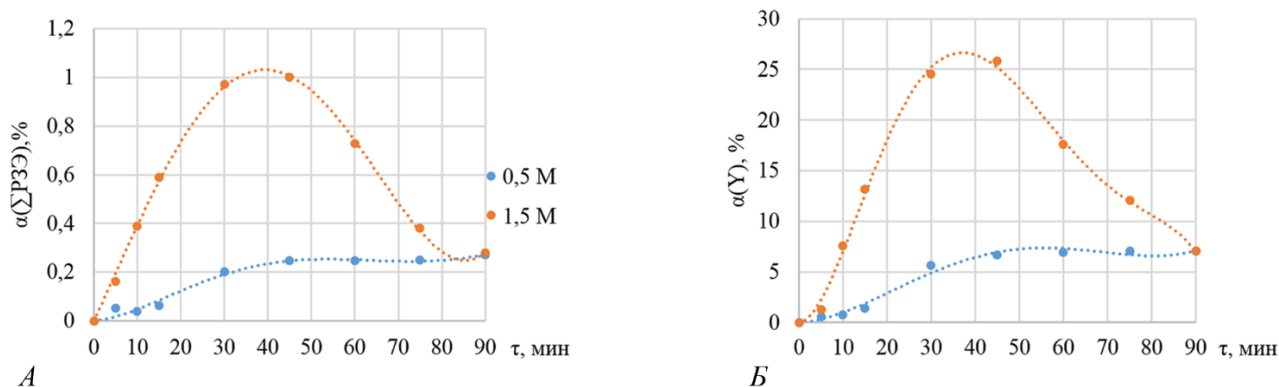


Рис. 3. Кинетические кривые извлечения суммы РЗЭ (А) и иттрия (Б) из карбонатного концентрата 0,5М и 1,5М водными растворами карбоната натрия при 40 °С и Т : Ж = 1 : 5

В условиях УЗО происходит интенсификация прямых процессов выщелачивания полезных элементов из различных типов минерального и техногенного сырья [5]. Основной причиной этого является постоянное обновление реакционной поверхности реагирующих частиц твердой фазы от блокирующих пленок труднорастворимых продуктов реакции. Таким образом происходит снижение диффузионного сопротивления и улучшение массообменных процессов в гетерогенных системах. Однако УЗО может приводить и к интенсификации вторичных процессов, например гидролиза, что особенно отмечается для карбонатных и щелочных систем, в которых многие редкие элементы склонны к гидролизу. Кроме того, из-за измельчения частиц твердой фазы при УЗО происходит существенное повышение удельной поверхности твердой фазы и образование плохо разделяемых и трудно фильтрующихся иловых пульп, что и наблюдали в условиях проведенных экспериментов. Значительное измельчение частиц твердой фазы пульпы может приводить к повышению адсорбции целевых компонентов на развитой поверхности. Указанные выше вторичные процессы, спровоцированные воздействием УЗО, могут приводить к снижению концентрации РЗЭ в карбонатных растворах и степени их извлечения в раствор.

Получаемая в результате пульпа фильтровалась на фильтре «синяя лента». Иттрий и перешедшие вместе с ним в раствор РЗЭ среднетяжелой группы осаждали из полученного после фильтрации раствора. Таким образом, был получен иттриевый концентрат с содержанием иттрия до 75 %.

Выводы

В результате проведенной работы было установлено, что наибольшая растворимость в растворах карбоната натрия наблюдается для Y, что позволяет за одну ступень извлекать более 90 % этого элемента. Совместно с Y в раствор карбоната натрия из коллективного карбонатного концентрата РЗЭ могут переходить элементы среднетяжелой группы (до 31 % Dy, 50 % Ho, 13 % Er, 33 % Tm, 48 % Tb и 33 % Lu). После осаждения иттрия и перешедших вместе с ним в раствор РЗЭ среднетяжелой группы из карбонатного раствора получен иттриевый концентрат с содержанием иттрия до 75 %. Карбонаты La, Ce, Pr, Nd из-за низкой растворимости в условиях проведенных экспериментов практически полностью остаются в твердом остатке при обработке карбонатным раствором.

Список источников

1. Степанов С. И., Чекмарев А. М. Разделение редкоземельных элементов: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2006. 136 с.

2. Комиссарова Л. Н., Шацкий В. М., Пушкина Г. Я. и др. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. М.: Наука, 1984. 235 с.
3. Осипова Т. П., Блешинский С. В., Харакоз А. Е. Карбонат натрия как реагент для осаждения редкоземельных элементов. В сб.: Химические свойства редкоземельных элементов. М.: Наука, 1973. С. 27–29.
4. Wakita H. The synthesis of hydrated rare earth carbonate single crystal in gels // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1978. V. 51. P. 2879–2881.
5. Mason T. J., Peters D. *Practical sonochemistry: Power ultrasound uses and applications* (Horwood Chemical Science Series). 2nd ed.; Woodhead Publishing, 2003.

References

1. Stepanov S. I., Chekmarev A. M. *Razdelenie redkozemel'nyh jelementov* [Separation of rare earth elements]. Moscow, MUCTR, 2006, 136 p. (In Russ.).
2. Komissarova L. N., Shackij V. M., Pushkina G. Ja., Scherbakova L. G., Mamsurova L. G., Suhanova G. E. *Soedinenija redkozemel'nyh jelementov. Karbonaty, oksalaty, nitraty, titanaty* [Compounds of rare earth elements. Carbonates, oxalates, nitrates, titanates]. Moscow, Nauka, 1984, 235 p. (In Russ.).
3. Osipova T. P., Bleshinskij S. V., Harakoz A. E. *Karbonat natrija kak reagent dlja osazhdenija redkozemel'nyh jelementov* [Sodium carbonate as a reagent for precipitation of rare earth elements]. *Himicheskie svojstva redkozemel'nyh jelementov* [Chemical properties of rare earth elements]. Moscow, Nauka, 1973, pp. 27–29. (In Russ.).
4. Wakita H. The synthesis of hydrated rare earth carbonate single crystal in gels. *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1978, V. 51, pp. 2879–2881.
5. Mason T. J., Peters D. *Practical sonochemistry: Power ultrasound uses and applications* (Horwood Chemical Science Series), 2nd ed., Woodhead Publishing, 2003.

Информация об авторах

Е. О. Королева — аспирант;

Е. В. Бояринцева — ассистент, заведующая лабораторией;

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

Information about the authors

E. O. Koroleva — Graduate Student;

E. V. Boyarintseva — Assistant, Head of the laboratory;

S. A. Kuznetsov — Dr. Sc. (Chemistry), Head of the department.

Статья поступила в редакцию 01.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 01.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 658.567.1
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.023

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕЗОЛЬНЫХ ОСТАТКОВ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА

Александр Дмитриевич Коршунов¹, Светлана Николаевна Салтыкова², Игорь Михайлович Дмитриев³

^{1, 2, 3}Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

¹korshunov-a-d@mail.ru

²ssn_58@mail.ru

³Podsobnick@mail.ru

Аннотация

Выполнен рентгенофлуоресцентный анализ для получения данных о химическом составе углезольного остатка и золы горючих сланцев. Определена их химическая стойкость, плотность. Удельная поверхность определена по методу Клячко — Гурвича. На основе полученных результатов сделан вывод о перспективности использования данных материалов в качестве сорбентов.

Ключевые слова:

горючий сланец, углезольный остаток, зольный остаток, термообработка, сорбент, химическая стойкость, удельная поверхность

Для цитирования:

Коршунов А. Д., Салтыкова С. Н., Дмитриев И. М. Оценка возможности использования углезольных остатков горючих сланцев в качестве сорбента // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 127–131. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.023

Original article

EVALUATION OF THE POSSIBILITY OF USE OF COAL-ASH RESIDUES OF OIL SHALES AS A SORBENT

Alexander D. Korshunov¹, Svetlana N. Saltykova², Igor M. Dmitriev³

^{1, 2, 3}Mining University, Saint Petersburg, Russia

¹korshunov-a-d@mail.ru

²ssn_58@mail.ru

³Podsobnick@mail.ru

Abstract

An X-ray fluorescence analysis was performed to obtain data on the chemical composition of the coal-ash residue and oil shale ash. Their chemical resistance, density are determined. The specific surface area was determined by the Klyachko-Gurvich method. Based on the results obtained, a conclusion was made about the prospects for using these materials as sorbents.

Keywords:

oil shale, coal ash residue, bottom ash, heat treatment, sorbent, chemical resistance, specific surface area

For citation:

Korshunov A. D., Saltykova S. N., Dmitriev I. M. Evaluation of the possibility of use of coal-ash residues of oil shales as a sorbent // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 127–131. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.023

Введение

Горючий сланец является ископаемым топливом, состоящим из органической части (керогена) и неорганической части, представленной преимущественно минералами содержащими Ca, Si и Al. В последние годы активно растет интерес к переработке данного вида топлива. Особенно широкое применение оно нашло в таких странах, как США, Эстония и Китай. В России имеются значительные запасы, которые по своему количеству превышают разведанные запасы нефти [1]. Большинство месторождений горючего сланца находятся в районах с уже развитой инфраструктурой и наличием потенциального потребителя. Если удастся разработать технологию по выгодной утилизации или переработки отходов сланцев, то потенциально их использование в России может начаться с новой силой, что позволило бы уменьшить объемы перерабатываемой нефти и газа.

Из горючих сланцев можно получать газ с большим содержанием водорода, чем из угля или нефти, а также кокс, сланцевую смолу, фенолы, котельное топливо. Однако его масштабное применение в некоторой степени ограничено из-за образования большого количества отходов в процессе его переработки. Образование отходов объясняется тем, что минеральная часть в сланце часто не уступает в количестве органической, и, следовательно, в ходе переработки органической части образуется значительное количество золы. Большое количество исследований направлено на изучение использования золы сланцев в качестве добавок в бетон, дорожные покрытия и в качестве каталитической добавки при переработке горючих сланцев [2–4]. Другим перспективным направлением использования золы горючих сланцев является применение их в качестве сорбентов, что позволило бы уменьшить выброс других отходов в окружающую среду.

Целью исследования является определение физико-химических свойств зольных остатков горючих сланцев для оценки возможности использования их в качестве сорбентов.

Объектами исследования являются углезольный остаток, полученный в процессе газификации горючего сланца, в состав которого входит углерод, содержание последнего не превышает 12 %, и зола, которая получается в ходе термической обработки углезольного остатка при температуре 950 °С в муфельной печи в течение одного часа с целью удаления органической части.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи: определен химический состав углезольного остатка и золы; определена истинная и насыпная плотность; определена удельная поверхность; проведен анализ на химическую стойкость материала.

В ходе работы применялись следующие методы: рентгенофлуоресцентный (РФА) анализ для определения химического состава; анализ на химическую стойкость и определение плотности был выполнен по ГОСТ Р 51641–2000; удельная поверхность определялась по методу Клячко — Гурвича, который заключается в сравнении результатов адсорбции воздуха образцом и эталоном при температуре жидкого азота; удельная поверхность образца оценивалась по остаточному давлению воздуха, в качестве эталона выступал цеолит NaA.

Результаты

Установлено, что в состав минеральной части углезольного и зольного остатков входят такие элементы, как Si, Ca, Al, представленные в виде различных соединений. Результаты исследований представлены в таблицах 1 и 2 [1]. Дополнительно методом РФА с использованием EDX-7000P был определен химический состав (табл. 3).

Таблица 1

Минеральный состав углезольного остатка

Фазовый состав		Содержание, % мас.
Название	Формула	
Ларнит	Ca ₂ SiO ₄	42 ± 5
Геленит	Ca ₂ Al(Al;Si) ₂ O ₇	18 ± 4
Акерманит	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	15 ± 5
Волластонит	CaSiO ₃	15 ± 4
Фаялит	(Fe, Mg) ₂ SiO ₂	10 ± 3
Гематит	Fe ₂ O ₃	1

Таблица 2

Минеральный состав золы

Фазовый состав		Содержание, % мас.
Название	Формула	
1	2	3
Кварц	SiO ₂	23 ± 4
Ранкинит	Ca ₃ Si ₂ O ₇	17 ± 5
Микроклин	K[AlSi ₃ O ₈]	12 ± 4
Ангидрит	CaSO ₃	10 ± 3
Диопсид	CaMg(Si ₂ O ₆)	9 ± 3

Окончание таблицы 2

1	2	3
Известь	CaO	8 ± 2
Ларнит	Ca ₂ SiO ₄	6 ± 4
Периклаз	MgO	5 ± 3
Магнезит	MgCO ₃	4 ± 2
Гематит	Fe ₂ O ₃	2 ± 1
Ренгеноаморфная фаза (РАФ)		4 ± 1

Таблица 3

Химический состав углезольного остатка и золы, % мас.

Углезольный остаток	%	Зола	%
SiO ₂	35,133	SiO ₂	39,120
CaO	32,834	CaO	27,661
Al ₂ O ₃	13,028	Al ₂ O ₃	14,416
SO ₃	11,963	SO ₃	11,630
Fe ₂ O ₃	3,949	Fe ₂ O ₃	3,781
K ₂ O	2,646	K ₂ O	2,957
Прочее	0,447	Прочее	0,435

По минеральному и химическому составам видно, что в углезольном остатке и золе преобладают кальций и кремнийсодержащие соединения. Кварцевый песок и известь активно используются в промышленности как сорбенты, и их наличие в золе позволяет делать первые выводы о ее пригодности к использованию в качестве сорбента. Известь используется для улавливания сернистого и углекислого газов, в то время как кварцевый песок используют в качестве фильтров в водных средах. Для определения возможности использования зольных остатков как сорбентов для очистки вод далее были проанализированы удельная поверхность и химическая стойкость.

Исследована сорбция ионов Fe³⁺ и Ni²⁺ из водных растворов углезольным и зольным остатком горючих сланцев [5, 6]. Однако в исследованиях не уделено внимания стойкости данного сорбента к различным средам. Отсутствие устойчивости сорбента к различным средам может негативно сказаться на эффективности его применения. Химическая стойкость материала анализировалась в соответствии с ГОСТ Р 51641–2000. Результаты представлены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4

Результаты определения перманганатной окисляемости, мгО/дм³

Среда	H ₂ O	NaOH	NaCl	HCl
Углезольный остаток	1,35	12,69	2,73	10,00
Зола	4,49	6,35	6,81	6,36

Таблица 5

Результаты определения на содержание сухого остатка, г/дм³

Среда	H ₂ O	NaOH	NaCl	HCl
Углезольный остаток	5,43	6,07	5,94	5,48
Зола	6,1	6,52	6,43	6,30

В соответствии с ГОСТ Р 51641–2000 проба, выдержанная в дистиллированной воде, выступает в качестве контрольной. Химическая стойкость материала определяется по приросту показателей: для перманганатной окисляемости допускается прирост в 10 мгО/дм³, а для сухого остатка — в 20 мг/дм³. Как видно из представленных результатов, зола по перманганатной окисляемости устойчива ко всем представленным средам в отличие от углезольного остатка. По результатам содержания сухого остатка и углезольный остаток, и зола удовлетворяют требованию ГОСТ Р 51641–2000, но его содержание в золе выше. Из-за содержания органических веществ углезольный остаток имеет более высокие показатели перманганатной окисляемости. Отсутствие органической составляющей в золе приводит

к более высокой концентрации водорастворимых компонентов и, как следствие, к большему значению по содержанию сухого остатка в нём.

Полученные результаты подтверждают, что зола является химически стойкой. Углезольный остаток неустойчив в щелочных средах, однако является стойким к кислым средам, что очень важно учитывать в будущем при его применении для очистки сточных вод.

Важной характеристикой для сорбента является удельная поверхность. Определение удельной поверхности углезольного остатка и золы производилось по методу Клячко — Гурвича, результаты представлены в табл. 6.

Таблица 6

Удельная поверхность некоторых сорбентов

Сорбент	Площадь удельной поверхности $S_{уд}$, м ² /г
Горючий сланец	9
Сажа	От 6 до 15
Бентониты	От 22 до 100
Углезольный остаток	66
Зола	73
Оксид алюминия	200
Цеолит	От 350 до 450
Силикагель	От 750 до 800
Активный уголь	От 500–1500

Бентониты активно используются самостоятельно как сорбенты или как добавки для их изготовления. Ввиду близких значений удельной поверхности бентонита и исследуемых образцов, можно предположить, что последние также могут использоваться в качестве сорбентов.

Дополнительно была определена плотность материала в соответствии с ГОСТ Р 51641–2000. Полученные результаты представлены в табл. 7.

Таблица 7

Значения плотности, г/см³

Плотность	Углезольный остаток	Зола	Бентонит	Активированный уголь
Насыпная	0,5	0,75	0,8	0,45
Истинная	2,55	3,64	2,6	1,85

Результаты показывают, что наиболее плотным материалом является зола, ее плотность примерно в 1,4 раза превосходит плотность углезольного остатка и бентонита. По плотности можно дать косвенную оценку химического состава материала, а также оценить его пористость.

Выводы

Исследованы химический состав, химическая стойкость, плотность и удельная поверхность углезольного остатка и золы горючих сланцев. Присутствие в золе соединений таких элементов, как кремний, кальций, алюминий, свидетельствует о том, что этот материал можно использовать в качестве сорбента. Это было дополнительно подтверждено результатами определения удельной поверхности (соответственно 66 и 73 м²/г) для углезольного и зольного остатков. Установлено, что зола является химически стойкой в различных средах (кислых, нейтральных и щелочных), а углезольный остаток неустойчив в щелочных средах. Значения удельной поверхности зольного и углезольного остатков лежат в пределах значений бентонита, который активно используется в качестве сорбента. Зола имеет более высокую плотность, превосходящую бентонит в 1,4 раза.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что углезольный остаток и зола горючих сланцев могут стать перспективными сорбентами. Исследования в данной области будут продолжены.

Список источников

1. Nazarenko M. Yu., Kondrasheva N. K., Saltykova S. N. The characteristic of waste of oil shale processing for use as filtering materials // *Water and Ecology*. 2018. № 1 (73).
2. Salah Alaloul, W., Al Salaheen, M., Malkawi, A. B., Alzubi, K., Al-Sabaeei, A. M., Ali Musarat, M. Utilizing of oil shale ash as a construction material: A systematic review // *Construction and Building Materials*. 299.
3. Shi, C., Shi, Z. Investigation on the Properties of Concrete Containing Oil Shale Waste Ash as a Substitute for Cement // *Advances in Civil Engineering*. 2022.
4. Lu, H., Jia, F., Guo, C., Pan, H., Long, X., Liu, G. Effect of Shale Ash-Based Catalyst on the Pyrolysis of Fushun Oil Shale // *Catalysts*. 9 (11).
5. Romadenkina, S. B., Shestopalova, N. B., Kruzhalov, A. V., Lobankov, E. V. Sorption of Iron (III) Cations from Aqueous Solutions by Oil Shale from the Kotsebinskoe Deposit and by Its Ash // *Solid Fuel Chemistry*. 52 (3). P. 169–172.
6. Saoiabi S. Elimination of heavy metal Ni²⁺ from wastewater using Moroccan oil shale as bio sorbent // *Materials Today: Proceedings*. 2022. Vol. 58. P. 987–993.

References

1. Nazarenko M. Yu., Kondrasheva N. K., Saltykova S. N. The characteristic of waste of oil shale processing for use as filtering materials. *Water and Ecology*, 2018, no. 1 (73).
2. Salah Alaloul, W., Al Salaheen, M., Malkawi, A. B., Alzubi, K., Al-Sabaeei, A. M., Ali Musarat, M. Utilizing of oil shale ash as a construction material: A systematic review. *Construction and Building Materials*, 299.
3. Shi, C., Shi, Z. Investigation on the Properties of Concrete Containing Oil Shale Waste Ash as a Substitute for Cement. *Advances in Civil Engineering*, 2022.
4. Lu, H., Jia, F., Guo, C., Pan, H., Long, X., Liu, G. Effect of Shale Ash-Based Catalyst on the Pyrolysis of Fushun Oil Shale. *Catalysts*, 9 (11).
5. Romadenkina, S. B., Shestopalova, N. B., Kruzhalov, A. V., Lobankov, E. V. Sorption of Iron (III) Cations from Aqueous Solutions by Oil Shale from the Kotsebinskoe Deposit and by Its Ash. *Solid Fuel Chemistry*, 52 (3), pp. 169–172.
6. Saoiabi S. Elimination of heavy metal Ni²⁺ from wastewater using Moroccan oil shale as bio sorbent. *Materials Today: Proceedings*, 2022, vol. 58, pp. 987–993.

Информация об авторах

С. Н. Салтыкова — кандидат технических наук, доцент;
А. Д. Коршунов — магистрант;
И. М. Дмитриев — студент.

Information about the authors

S. N. Saltykova — Candidate of Technical Sciences, docent;
A. D. Korshunov — master student;
I. D. Dmitriev — student.

Статья поступила в редакцию 28.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 28.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 622.7.016.3:535.2
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.024

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ЖЕЛЕЗИСТЫХ КВАРЦИТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Нина Александровна Леоненко

*Институт горного дела Дальневосточного отделения Российской академии наук Хабаровского
Федерального исследовательского центра Дальневосточного отделения Российской академии
наук, Хабаровск, Россия, leonenko@igd.khv.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8968-2623>*

Аннотация

Разработка современных технологий комплексного извлечения ценных компонентов из труднообогатимых руд и техногенных месторождений возможна на базе новейших достижений фундаментальных наук, комбинировании физико-химических, обогатительных и металлургических процессов. Представлены результаты исследования структуры железистых кварцитов при лазерной обработке. Выявлены изменения в Раман-спектрах рассеяния при различных энергетических воздействиях.

Ключевые слова:

железистые кварциты, лазерное излучение, иттербиевый оптоволоконный лазер, метод комбинационного (рамановского) рассеяния света (КРС)

Благодарности:

образцы предоставлены ведущим геологом ОАО «Югозапгеологии» Н. А. Сиулковым. Исследования проведены с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием «Центр обработки и хранения научных данных Дальневосточного отделения Российской академии наук», финансируемого Российской Федерацией в лице Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по проекту № 075-15-2021-663.

Государственное задание по теме научно-исследовательской работы № FWWR–2022-0030.

Для цитирования:

Леоненко Н. А. Структурные изменения железистых кварцитов под действием лазерного излучения // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 132–137. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.024

Original article

THE CHANGES OF STRUCTURE IN FERRUGINOUS QUARTZITES UNDER THE IMPACT OF LASER RADIATION

Nina A. Leonenko

*Khabarovsk Federal Research Center of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences —
separate structural subdivision KhFRC FEB RAS Mining institute Far East branches RAS, MI FEB RAS,
Khabarovsk, Russia, leonenko@igd.khv.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8968-2623>*

Abstract

The development of modern technologies for the complex extraction of valuable components from refractory ores and technogenic deposits is possible on the basis of the latest achievements of fundamental sciences, a combination of physicochemical, enrichment and metallurgical processes. The article presents the results of a study of the structure of ferruginous quartzites during laser processing. Changes in the Raman scattering spectra under various energy impacts are revealed.

Keywords:

ferruginous quartzites, laser radiation, ytterbium fiber laser, method of Raman (Raman) light scattering (RSS)

Acknowledgments:

the samples were provided by N. A. Siulkov, JSC Yugozaergeology Leading Geologist. The study was carried out using the resources of the Center for Collective Use of Scientific Equipment "Center for Processing and Storage of Scientific Data of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences", supported financially by the Russian Federation represented by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project No. 075-15-2021-663.

State assignment on the research topic No. FWWR–2022-0030.

For citation:

Leonenko N. A. The changes of structure in ironic quartzites under the impact of laser radiation // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 132–137. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.024

Введение

В настоящее время всё больший интерес приобретают методы по воздействию энергетических потоков на вещество. В горном деле этот интерес связан с всё большими сложностями комплексной переработки минерального сырья, особенно благороднометалльного. При воздействии внешних потоков энергии на минеральные среды в них происходят структурные перестройки, вследствие чего их состояние становится далеким от термодинамического равновесия. Изучение этих структурных изменений и изменений свойств дисперсионных минеральных сред является актуальной задачей. Одно из перспективных направлений подобных исследований — лазерная обработка тонкодисперсных минеральных сред. Это объясняется тем, что лазерное излучение создает как на поверхности, так и по объему материала высокие плотности теплового потока, достаточные для нагрева, плавления и испарения [1–3].

Целью данной работы являлось изучение спектров комбинационного (рамановского) рассеяния света (КРС) железистых кварцитов до и после лазерной обработки.

Результаты

Проведены исследования процессов лазерной обработки железистых кварцитов, любезно предоставленных ОАО «Югозапгеологии» (город Курск), а также впервые изучены изменения в спектрах КРС, сопровождающие такую обработку по результатам сравнительного анализа на разных стадиях (до и после) и при двух значениях мощности излучения. Исследованы процессы и продукты лазерного воздействия на тонкодисперсные образцы, содержащие золото и серебро. Данные о минералогическом и элементном составе приведены в табл. 1.

В целом ряде работ детально описаны методики и режимы, применяемые для обработки лазерным излучением минерального сырья и техногенных продуктов [4–7]. В данном случае изучено воздействие лазерного излучения иттербиевого источника с волоконной системой передачи лазерного излучения ЛС-06 мощностью до 600 Вт в непрерывном режиме на длине волны λ 1060 нм. Предварительно использовался конфокальный микроскоп Aist-NT (с наибольшим увеличением до 7670 \times), проведен гранулометрический анализ исходных образцов, по результатам которого установлено, что размеры частиц распределены в широком диапазоне (1 – 200 мкм), как это видно на рис. 1, а. Здесь же представлены фотографии внутренней и внешней оболочек этого же образца после лазерной обработки. На изображениях присутствуют образования с характерным металлическим блеском. Представленные фотографические изображения демонстрируют методику выбора областей для получения КРС. Спектры определялись в областях с визуально отличающимися особенностями, что характерно для разных минералогических составляющих.

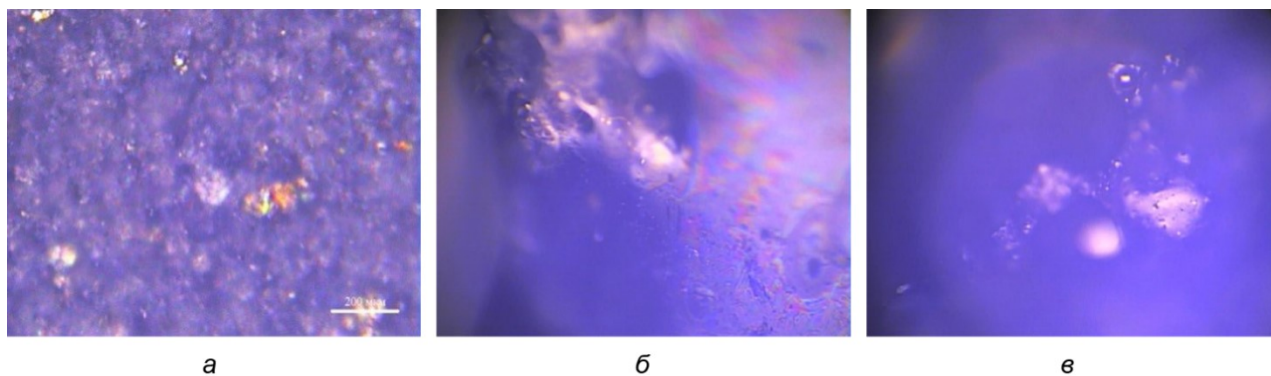


Рис. 1. Фотографии образца сланца углеродистого пиритизированного:
а — до, *б* и *в* — после обработки: внешняя и внутренняя оболочка лазерного спека (2830 \times)

Таблица 1

Элементный состав образцов железистых кварцитов ОАО «Югозапгеология» (город Курск)

Порода	Au, г/т	Ag, г/т	Ti	V	Cr	Ni	Co	Mo	Cu	Pb	Zn	Sn	W	As	Sb	Mn	Zr
Карбонатная с пиритом	0,2	0,6	150	3,5	12	6	2	01	50	4	30	0,15	–	Сл	Сл	60	20
Сланец углеродистый пиритизированный	0,53	0,4	400	20	12	8	1,5	03	7	5	10	0,15	–	Сл	–	100	20
Сланец углеродистый пиритизированный	0,14	0,4	300	40	10	6	1,2	0,3	5	10	7	0,15	–	10	–	80	60
Туфосланец с пиритом	1,0	15,0	800	40	8	15	30	0,4	50	3	10	1	10	40	1,5	40	15
Сланец углеродистый с андалузитом	0,65	4,0	8	1	6	4	1	0,4	10	2	150	–	–	–	–	40	0,4

Многообразие минералогических включений в составе исследованных образцов проиллюстрировано на примере сланца углеродистого пиритизированного (см. рис. 1) и подтверждено данными элементного анализа, результаты которого представлены в табл. 1. Эти данные свидетельствуют, что типичные объекты воздействия лазерного излучения обладают значительной неоднородностью. Ультрадисперсное золото, входящее в исходные образцы подобной структуры и состава, является трудно извлекаемым, что подчеркивает сложность решаемой задачи по его вскрытию всеми существующими методами, включая выщелачивание. Обращает на себя внимание существенное различие по составу благородных металлов. Для туфосланцевого образца с пиритом содержание Au наибольшее и составляет 1 г/т, а содержание Ag — 15 г/т. Наблюдается значительное морфологическое различие образцов как до, так и после лазерной обработки.

Исходные образцы размещались в специальной графитовой кювете с входом для излучения. Диаметр расфокусированного излучения задавался технологической целесообразностью: воздействие на наибольшее количество минерального сырья с включениями золота при минимальных его потерях на испарение. Основание графитовой кюветы имело форму усеченного цилиндра, что давало дополнительную фокусировку отраженного лазерного излучения в центральной части обрабатываемых образцов. Изучались особенности формообразований из образцов после лазерной обработки на двух значениях мощности — 100 и 300 Вт. По данным анализа и с учетом предшествующих результатов [3–5] наиболее рациональной мощностью излучения является 100 Вт.

В таблице 2 представлены сводные данные по спектрам КРС для всех исследованных образцов согласно табл. 1. Табличные данные сгруппированы по линиям, наблюдаемым в спектре КРС (см^{-1}), с указанием величины соответствующей интенсивности в относительных единицах. Все спектры получены с микроскопической локализацией, то есть с пятном фокусировки 500 нм, что значительно меньше любой из представленных в качестве примера на рис. 1 структур.

Таблица 2

Спектры комбинационного (рамановского) рассеяния образцов железистых кварцитов, исходных и после лазерной обработки

№ п/п	Мощность излучения	Происхождение образца	Линии комбинационного рассеяния, см^{-1} / интенсивность, относительные единицы						
			1	2	3	4	5	6	7
1	Исходный	Скважина 2586, проба	164/31	467/92	1564/25				
	100 Вт	51608, карбонатная	130/46	198/46	287/45	482/64	966/31		
	300 Вт	порода с пиритом	200/129	321/120	478/114	605/104	674/105		
2	Исходный	Скважина 2586а, проба	163/63	467/87	1556/54	2085/65			
	100 Вт	51603, сланец углеродистый пиритизированный	175/31	492/38	994/21				
	300 Вт		169/10	492/19	660/13				
3	Исходный	Скважина 2586а, проба	13/6	212/7	356/8	482/22	956/9	1323/10	1570/12
	100 Вт	51602, сланец углеродистый с пиритом	198/103	313/104	486/118	603/96	678/95	1000/37	1461/29
	300 Вт								
4	Исходный	Скважина 2562, проба	194/288	480/367	1588/546	1769/550	1982/557		
	100 Вт	441, туфосланец с пиритизацией	163/132	332/134	494/134	688/124	1550/89		
	300 Вт		165/82	488/114	952/82				
5	Исходный	Скважина 4339, проба 39201, сланец углеродистый с андалузитом	167/8	484/19					
	100 Вт		196/134	242/169	435/113	482/136	686/109	1335/63	1560/81
	300 Вт		161/42	482/67	595/32				

Общее представление об изменениях в спектрах КРС, вызываемых лазерной обработкой, дает рис. 2, на котором представлены спектральные зависимости, полученные для образца карбонатной породы с пиритом после лазерной обработки при мощности излучения 200, 300 и 400 Вт. Как видно из рис. 2, линия в спектре КРС на $482\text{--}484\text{ см}^{-1}$ проявляется независимо от режима обработки, однако возникает существенное знакопеременное изменение ее интенсивности: с 19 до 137 при 100 Вт и затем снижение до 67–300 Вт. Такое изменение можно объяснить частичным испарением вновь возникающей под действием лазерного излучения фазы.

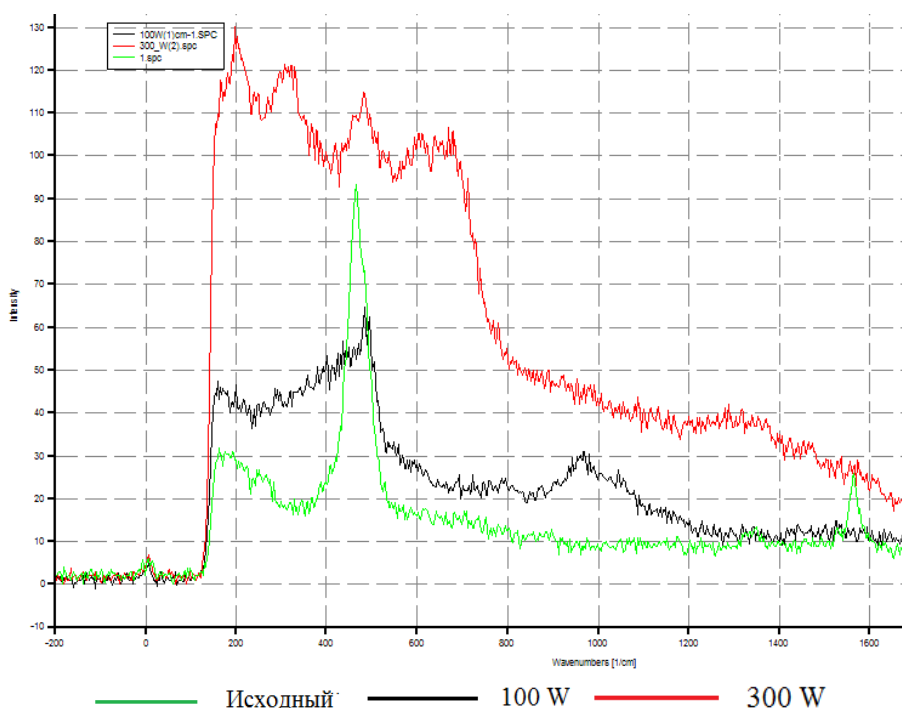


Рис. 2. Изменения в Раман-спектрах для карбонатной породы с пиритом

Анализ КРС, как уже отмечалось, проводился в областях с размерами не более 500 нм на длине волны возбуждения 532 нм. Это позволяло изучать КРС в областях с различными морфологическими и визуальными особенностями. Для образца туфосланца с пиритизацией были получены спектры КРС для областей с различными окрасками в конфокальном микроскопе, включая область с характерным металлическим, желтоватым блеском. Полученные спектры существенно отличаются. Так, для области с желтым блеском возбуждается, строго говоря, только одна линия — 392 см^{-1} — с интенсивностью, в пять раз превышающей все остальные: 1074 и 219 относительных единиц. Столь существенное ее возрастание на остальном фоне может быть объяснено эффектом так называемого поверхностного усиления рамановского рассеяния (SERS). Совместное использование данных по элементному составу с данными КРС позволило детализировать химическую структуру изучаемых минеральных соединений. Естественно, для более качественной идентификации получаемых спектров требуется использование, помимо КРС, и других аналитических методов.

Таким образом, можно заключить, что лазерные методы находят все более широкое применение. Структурирование поверхностей необходимо для анализа минерального сырья, а также в качестве одного из путей повышения технологических решений извлечения ценных компонентов. Об этом же говорят полученные патенты на изобретения. Также могут решаться экологические проблемы.

Список источников

1. Chanturiya V. A., Bunin I. Zh. Advances in pulsed power mineral processing technologies // *Minerals*. 2022. Vol. 12, № 9. С. 1177.
2. Бунин И. Ж., Рязанцева М. В., Самусев А. Л., Хабарова И. А. Теория и практика применения комбинированных физико-химических и энергетических воздействий на геоматериалы и водные суспензии // *Горный журнал*. 2017. № 11. С. 77–83. DOI: 10.17580/gzh.2017.11.14
3. Anthony N., Frostevarg J., Suhonen H., Wanhainen C., Penttil A., Granvik M. Laser processing of minerals common on asteroids // *Optics & Laser Technology*. 2021. 135. 106724. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106724>
4. Литвинцев В. С., Банщикова Т. С., Леоненко Н. А., Шокина Л. Н. Создание нетрадиционных технологий извлечения упорных форм золота из минерального сырья техногенных месторождений // *Обогащение руд*. 2009. № 3. С. 11–14.

5. Leonenko N. A., Vanina E. A., Kapustina G. G., Veselova E. M. Study of nonlinear effect about laser-induced processes of nanodispersed gold in mineral association // *Advanced Materials Research*. 2013. Т. 772. С. 355–358. 10.4028/www.scientific.net/AMR.772.355
6. Пат. 2541248 Российская Федерация, МПК С2. Способ выделения ультрадисперсных и коллоидно-ионных благородных включений из минерального сырья и техногенных продуктов и установка для его осуществления / Кузьменко А. П., Храпов И. В., Кузьменко Н. А., Леоненко Н. А.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Юго-Западный государственный университет» (ЮЗГУ). № 2012130446/02 от 17.07.2012; опубл. 10.02.2015, Бюл. № 4. 4 с.
7. Леоненко Н. А., Ванина Е. А., Веселова Е. М., Капустина Г. Г. Разработка научных основ извлечения субмикронных форм золота из техногенного сырья // *Экологическая химия*. 2013. Т. 22, № 3. С. 162–168.

References

1. Chanturiya V. A., Bunin I. Zh. Advances in pulsed power mineral processing technologies. *Minerals*, 2022, vol. 12, no. 9, pp. 1177.
2. Bunin I. Zh., Ryazanceva M. V., Samusev A. L., Habarova I. A. Teoriya i praktika primeneniya kombinirovannykh fiziko-himicheskikh i energeticheskikh vozdeystviy na geomaterialy i vodnye suspenzii [Composite physicochemical and energy action on geomaterials and aqueous slurries: theory and practice]. *Gornyy zhurnal* [Mining magazine], 2017, no. 11, pp. 77–83. DOI: 10.17580/gzh.2017.11.14. (In Russ.).
3. Anthony N., Frostevarg J., Suhonen H., Wanhainen C., Penttil A., Granvik M. Laser processing of minerals common on asteroids. *Optics & Laser Technology*, 2021, 135, 106724. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106724>
4. Litvincev V. S., Banshchikova T. S., Leonenko N. A., Shokina L. N. Sozdanie netraditsionnykh tekhnologiy izvlecheniya upornykh form zolota iz mineral'nogo syr'ya tekhnogennykh mestorozhdeniy [Development of non-conventional technologies for recovery of refractory gold forms from mineral raw materials of production-induced deposits]. *Obogashchenie rud*, 2009, no 3, pp. 11–14. (In Russ.).
5. Leonenko N. A., Vanina E. A., Kapustina G. G., Veselova E. M. Study of nonlinear effect about laser-induced processes of nanodispersed gold in mineral association. *Advanced Materials Research*, 2013, vol. 772, pp. 355–358. 10.4028/www.scientific.net/AMR.772.355
6. Pat. [Patent] 2541248 Rossijskaya Federaciya [Russian Federation], МПК С2. Sposob vydeleniya ul'tradispersnykh i kolloidno-ionnykh blagorodnykh vkluyucheniy iz mineral'nogo syr'ya i tekhnogennykh produktov i ustanovka dlya ego osushchestvleniya [Method for isolating ultrafine and colloid-ion noble inclusions from mineral raw materials and technogenic products and installation for its implementation]. Kuz'menko A. P., Hrapov I. V., Kuz'menko N. A., Leonenko N. A. Zayavitel' i patentoobladatel' Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego professional'nogo obrazovaniya "Yugo-Zapadnyj gosudarstvennyj universitet" (YUZGU) [Applicant and patent holder Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Professional Education "South-Western State University" (SWSU)]. Zayavka № [Application No] 2012130446/02 ot 17.07.2012; opubl. [published] 10.02.2015, Byul. [Bull.] No 4, 4 p. (In Russ.).
7. Leonenko N. A., Vanina E. A., Veselova E. M., Kapustina G. G. Razrabotka nauchnykh osnov izvlecheniya submikronnykh form zolota iz tekhnogennogo syr'ya [Development of scientific bases for the extraction of submicron forms of gold from technogenic raw materials]. *Ekologicheskaya himiya* [Environmental chemistry], 2013, Vol. 22, no. 3, pp. 162–168. (In Russ.).

Информация об авторе

Н. А. Леоненко — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the author

N. A. Leonenko — PhD (technical), Researcher.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 66.081:549.731.14
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.025

НОВЫЙ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ МЕТОД РАЗЛОЖЕНИЯ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

Эфроим Пинхусович Локшин¹, Ольга Альбертовна Тареева²

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

¹*Lokshin.ep@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0465-8021>*

²*o.tareeva@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8932-7581>*

Аннотация

Предложено содержащий повышенную концентрацию диоксида титана титаномагнетитовый концентрат обрабатывать 2–4 мас. % сернокислотным раствором в присутствии сульфокатионита. В оптимальных условиях разлагается 85–87 % концентрата и получаются остатки на основе ильменита с повышенным содержанием титана. Основная часть растворившихся железа, титана и ванадия поглощается сорбентом.

Ключевые слова:

титаномагнетитовые концентраты, гидрометаллургическая переработка, сорбционная конверсия

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2022-5.

Государственное задание по теме научно-исследовательской работы № FMEZ-2022-5.

Для цитирования:

Локшин Э. П., Тареева О. А. Новый гидрометаллургический метод переработки титаномагнетитовых концентратов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 138–143. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.025

Original article

NEW HYDROMETALLURGICAL METHOD OF DECOMPOSITION OF TITANOMAGNETITE CONCENTRATES

Efroim P. Lokshin¹, Olga A. Tareeva²

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

¹*Lokshin.ep@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0465-8021>*

²*o.tareeva@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8932-7581>*

Abstract

It is proposed to process a titanium magnetite concentrate containing an increased concentration of titanium dioxide by 2–4 wt. % sulfuric acid solution in the presence of sulfocationite. Under optimal conditions, 85–87 % of the concentrate decomposes and ilmenite-based residues with an increased titanium content are obtained. The main part of the dissolved iron, titanium and vanadium is absorbed by the sorbent.

Keywords:

titanium magnetite concentrates, hydrometallurgical processing, sorption conversion

Acknowledgments:

the work is carried out within the topic of I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences state assignment No. FMEZ-2022-5 and supported by the federal budget.

State assignment research topic No. FMEZ-2022-5.

For citation:

Lokshin E. P., Tareeva O. A. New hydrometallurgical method of decomposition of titanomagnetite concentrates // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 138–143. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.025

Введение

Состав титаномагнетитовых концентратов различных месторождений, являющихся важным сырьевым источником титана и ванадия, может существенно различаться [1]. Концентраты с низким

содержанием титана подвергаются восстановительной плавке с получением чугуна и титанованадиевых шлаков, из которых затем извлекают титан и ванадий. Переработка шлаков сложна, требует значительного расхода реагентов. В Китае пирометаллургически перерабатывают титаномагнетиты, содержащие до 12 мас. % TiO_2 [2]. В России такие технологии отсутствуют, и для переработки титаномагнетитов с повышенным содержанием титана исследуются гидрометаллургические методы. Появившиеся способы пока недостаточно эффективны.

Метод [3] показал высокую эффективность для переработки различного фосфатного и фторидного редкоземельного сырья [4, 5]. Представлялось целесообразным оценить возможность его применения для переработки титаносодержащего сырья, в частности титаномагнетитовых концентратов.

Целью работы являлось исследование сернокислотного разложения методом сорбционной конверсии титаномагнетитового концентрата с повышенным содержанием диоксида титана.

Использованы следующие обозначения: C — концентрация; $Ж : Т$ — отношение объёма жидкой фазы ($см^3$) к массе твёрдого ($г$); α — расход кислоты от стехиометрически необходимого (отн. %); β — расход сорбента от стехиометрически необходимого для сорбции катионов Me^{n+} , а титана в виде Ti^{2+} (отн. %); γ — степень заполнения сорбционной обменной емкости сульфокатионита КУ-2-8чС (ГОСТ 20298–74), составившей, по данным производителя, $1,8 г\text{-экв}\cdot л^{-1}$; t — температура ($^{\circ}C$); $\Delta m = 100 \cdot (m - m_1) / m$ (%), где m и m_1 соответственно масса исходной загрузки и твёрдого остатка; коэффициенты распределения при сорбции $K_d = m_c \cdot V_p / m_p \cdot V_c$, где m_p и m_c — масса компонентов в равновесных жидкой фазе и сорбенте, V_p и V_c — объёмы раствора и сорбента.

Экспериментальная часть

Использовали титаномагнетитовый концентрат опытного производства ОАО «Апатит-Фосагро». Состав концентрата, определённый масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой (ICP-ES “Plasma 400”), приведен в табл. 1.

Таблица 1

Содержание основных компонентов в титаномагнетитовом концентрате

C, мас. %							
Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SrO	MnO	Al ₂ O ₃	FeO
0,55	0,49	0,23	1,68	0,009	1,19	0,61	40,5
Fe ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃	Σ Tr ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	V ₂ O ₅
34,5	0,0019	0,083	1,48	15,0	0,007	0,00084	0,54
Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	CoO	NiO	CuO	ThO ₂	UO ₂	P ₂ O ₅
0,032	0,0035	0,022	0,0074	0,016	0,00174	0,00015	0,076

Крупность частиц не превышала 0,1 мм. По данным рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр SmartLab Studio II RIGAKU, Япония) продукт представлял собой $Fe(Fe_{1,173}Ti_{0,54})O_4$.

Для разложения использовали водные растворы, содержавшие 2–8 мас. % серной кислоты (ГОСТ 4204–77), в часть которых добавлялся фтор в виде фторида натрия (ГОСТ 4463–76).

Реагенты (концентрат, гелевый сульфокатионит КУ-2-8чС (ГОСТ 20298–74), сернокислотный раствор) помещали в изготовленные из нержавеющей стали футерованные фторопластом герметичные емкости, что исключало испарение жидкой фазы в процессе. Используемая величина $Ж : Т = 30\text{--}40$ гарантировала полное погружение сорбента в жидкую фазу. Емкости закрепляли в помещённой в электропечь вращающейся установке. Скорость вращения обеспечивала перемешивание реагентов, но измельчение сорбента при этом исключалось. При постоянном перемешивании пульпу выдерживали 6 ч при заданной температуре. Специальными опытами показано, что дальнейшее увеличение продолжительности процесса на результат не влияло. В остальном методика аналогична описанной ранее [6]. Определяли величину убыли массы, в отдельных опытах — содержание металлов в растворах и неразложившихся остатках.

Полученные экспериментальные результаты приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2

Влияние условий проведения сорбционной конверсии на эффективность сернокислотного разложения титаномагнетитовых концентратов

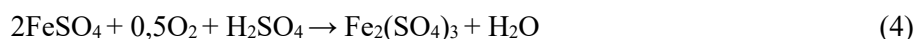
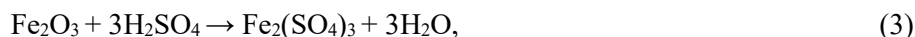
Опыт	Концентрат	$C_{H_2SO_4}$, мас. %	Ж : Т	α , отн. %	t , °С	β , отн. %	Δm , %	γ , %	С в растворе, мг·л ⁻¹	
									Fe ₂ O ₃	TiO ₂
1	1	2	30	30	80	225	49,0	19,0	Н. а.	Н. а.
2	1	2	40	40	80	270	52,8	17,1	80	41,5
3	1	3	30	45	80	225	57,6	22,4	Н. а.	Н. а.
4	1	3	40	60	80	270	54,0	17,5	64	50
5	1	3	30	45	100	135	66,3	43,8	Н. а.	Н. а.
6	1	4	30	60	50	225	13,5	5,3	Н. а.	Н. а.
7	1	4	30	60	80	225	71,2	27,7	200	122
8	1	4	30	60	100	112	76,0	59,1	Н. а.	Н. а.
9	1	5	30	75	80	270	66,6	21,6	Н. а.	Н. а.
10	1	6	30	90	80	270	60,3	19,5	320	143
11	1	8	40	160	100	225	52,0	16,8	Н. а.	Н. а.

Таблица 3

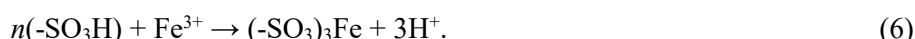
Влияние добавок фторида натрия на эффективность сернокислотного разложения титаномагнетитовых концентратов

Опыт	Концентрат	$C_{H_2SO_4}$, мас. %	Ж : Т	α , %	Мольное отношение F : TiO ₂	t , °С	β , %	Δm , %	γ , %	С в растворе, мг·л ⁻¹	
										Fe ₂ O ₃	TiO ₂
1	1	2	40	40	0	80	270	52,8	24,9	80	41,5
2	1	2	40	40	0,6	80	270	68,9	21,2	157	265
3	1	3	40	54	0,6	80	270	75,9	22,8	200	448
4	1	2	30	30	0,6	100	225	77,7	29,2	299	171
5	1	2	30	30	1,2	100	225	84,6	31,6	498	243
6	1	2	30	30	1,5	100	225	87,4	32,6	329	548
7	1	2	30	30	1,8	100	225	87,6	32,3	342	963
8	1	3	30	45	0,6	100	225	81,8	30,7	365	257
9	1	3	30	45	0,9	100	135	77,8	48,7	Н. а.	Н. а.
10	1	3	30	45	1,2	100	225	85,0	31,8	498	271
11	1	3	30	45	1,5	100	225	87,8	32,5	400	863
12	1	3	30	45	1,8	100	225	86,3	31,9	343	1053

Полагали, что при сернокислотном разложении образуются TiOSO₄ и Fe₂(SO₄)₃ по реакциям:



и катионы TiO²⁺ и Fe³⁺ поглощаются сорбентом с регенерацией серной кислоты:



Из данных табл. 2 видно, что методом сорбционной конверсии возможно достаточно эффективное разложение титаномагнетитового концентрата, содержавшего 15 мас. % TiO₂, сернокислыми растворами, при этом расход серной кислоты может быть значительно меньше требуемого для протекания реакций 1–3. При температуре 50 °С разложение проходило слабо (опыт 5). Приемлемая степень разложения достигалась лишь при температуре 80–100 °С. Повышение концентрации серной кислоты с 2 до 4 мас. % приводило к увеличению эффективности разложения, которая при $\alpha = 60\%$ и $t = 100\text{ °С}$ достигала 76 %.

При дальнейшем увеличении концентрации серной кислоты до 5–8 мас. % и её расхода до 75–160 %, несмотря на увеличение расхода сорбента до 270 %, разложение ухудшалось. При прочих равных условиях увеличение расхода кислоты и сорбента не приводило к увеличению степени разложения (сравни опыты 1 и 2, 3 и 4). С увеличением концентрации серной кислоты в маточных растворах закономерно увеличивались концентрации железа и титана. Однако основная часть перешедших в раствор металлов сорбировалась сульфокатионитом. В табл. 4 приведены рассчитанные по экспериментальным данным величины K_d . Видно, что K_d достаточно велики, но при увеличении концентрации серной кислоты с 4 до 6 мас. % K_d железа уменьшилось в 2,2, титана — в 2,77, ванадия — в 1,64 раза. Таким образом, уменьшение степени разложения при увеличении концентрации серной кислоты определялось затруднением сорбции катионов железа и титана и, как следствие, повышением их концентрации в кислотном растворе, что затрудняет растворение титаномагнетита.

Таблица 4

Коэффициенты распределения при сорбционной конверсии титаномагнетитового концентрата в растворах 4–6 мас. % H_2SO_4

Опыт*	$C_{H_2SO_4}$, мас. %	t , °C	K_d									
			Na	K	Mg	Ca	Mn	Al	Fe	Ti	V	Co
8	4	80	4,5	33	10,6	11,9	34,4	39,1	41,0	13,6	20,3	51,5
11	6	80	2,2	15,0	3,9	8,2	13,6	2,8	18,8	5,7	12,4	26,8

* Номера опытов соответствуют номерам в табл. 2.

Твёрдые остатки обогащались титаном (до 25,9 мас. %) и марганцем (до 2,45 %), обеднялись железом (до 47,7 мас. %) и ванадием (до 0,27 мас. %). В растворы переходило от 21 до 44 % содержавшегося в концентрате кремнезёма, следовательно, остатки обогащались также кремнезёмом. По данным рентгенофазового анализа (рис. 1), остатки состояли из магнетита и ильменита.

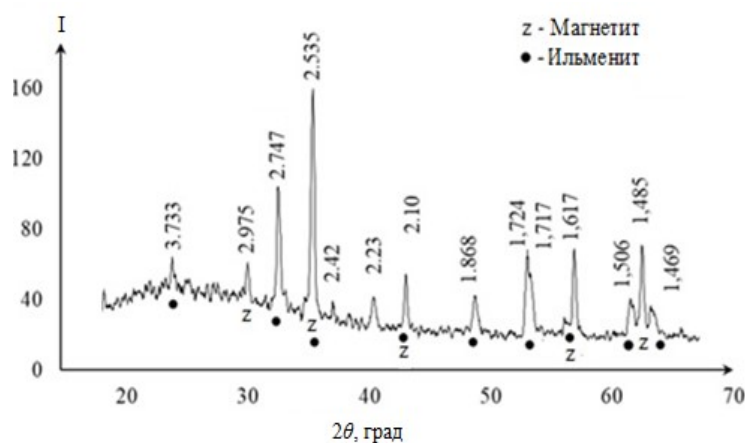


Рис. 1. Рентгенограмма прокаленного при 800 °C остатка сернокислотной сорбционной конверсии концентрата 1

При повторной обработке обогащенные титаном остатки разлагались значительно хуже, чем исходные концентраты. Так, при шестичасовой обработке (условия обработки: 3 мас. % раствор серной кислоты, $\alpha = 45$ %, $\beta = 225$ %, температура 100 °C) остатков опытов, в которых $\Delta m = 70$ %, разложилось лишь 29 % продукта.

Добавки в сернокислый раствор фтор-иона в виде NaF немного повышало степень разложения титаномагнетита (табл. 3). Введение в раствор 2 мас. % H_2SO_4 на 1 моль содержавшегося в концентрате TiO_2 1,2 моль фтора или в раствор 3 мас. % H_2SO_4 0,6 моль фтора обеспечивало разложение концентрата на ≈ 87 %. При увеличении расхода фторсодержащего агента до мольного отношения $F : TiO_2$ 1,5–1,8 (опыты 11 и 12 в табл. 3) степень разложения и концентрация в растворах железа не менялись, а титана

возрастает, указывая на частичное образование титаном в растворе несорбируемых фторсодержащих комплексов. Хотя при увеличенных расходах фтора большая часть растворившегося титана всё же поглощалась сульфокатионитом (рис. 2), накопление титана в маточном растворе затруднит его повторное использование.

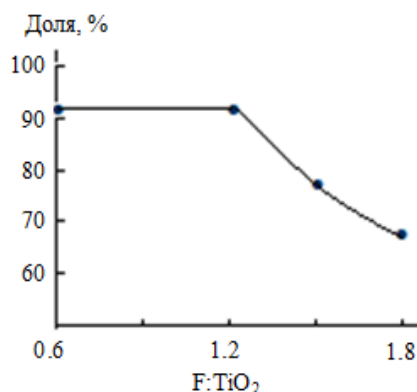


Рис. 2. Зависимость поглощения титана сорбентом от величины мольного отношения F : TiO₂

При исследованных расходах фтор-иона содержащийся в титаномагнетитовом концентрате ильменит не разлагался. Он разлагался раствором, содержащим 1 мас. % H₂SO₄ и 1 мас. % HF при 80 °С и Ж : Т = 30, что обеспечило разложение концентрата на 92,7 %. При этом количество H₂SO₄ равнялось лишь 20 % от необходимого для образования сульфата железа, но количество HF составило 115 % от необходимого для образования содержащимися в концентрате титаном, кремнием и алюминием комплексов TiF₆²⁻, SiF₆²⁻ и AlF₆³⁻.

При расходе сорбента β = 112–135 % степень заполнения сорбционной обменной емкости сульфокатионита составляла 48,7–59,1 % (смотри опыт 8 в табл. 2, опыт 9 в табл.3). Она может быть увеличена при проведении процесса разложения в противоточном режиме.

Выводы

1. Значительная часть титаномагнетитового концентрата, содержавшего 15 мас. % TiO₂, при температуре 80–100 °С разлагается растворами 2–4 мас. % H₂SO₄. Перешедшие в кислотный раствор железо, титан, ванадий поглощаются сорбентом. В маточном растворе содержание железа и титана мало, поэтому он может быть повторно использован для разложения концентрата.

2. Неразложившиеся остатки обогащены титаном и обеднены железом из-за присутствия в титаномагнетите включений неразлагающегося в условиях проведения процесса ильменита. Разложение ильменита требует увеличенного расхода фтора и, по-видимому, должно проводиться отдельно.

3. Введение в сернокислые растворы фтора в количестве, соответствующем мольному отношению $F : TiO_2 \leq 1,2$, способствует повышению степени разложения титаномагнетита, практически не снижая поглощение титана сорбентом. При увеличении мольного отношения F : TiO₂ до 1,5–1,8 эффективность разложения концентрата не меняется, но снижается сорбция титана, как следствие, титан распределяется между сорбентом и раствором, что затруднит получение титановых продуктов и повторное использование сернокислого раствора.

4. Из насыщавшегося из сернокислых растворов сульфокатионита десорбция металлов возможна, например, 5 М раствором NaCl при 20 °С. Поэтому проведенные исследования открывают возможности разработки комплексной гидрометаллургической технологии переработки титаномагнетитовых концентратов с повышенным содержанием диоксида титана, при которой может быть исключено образование содержащих серную кислоту жидких отходов.

Список источников

1. Быковский Л. З., Пахомов Ф. П., Турлова М. А. Минерально-сырьевая база и перспективы комплексного использования титаномагнетитовых и ильменитовых магматогенных месторождений России // Информационно-аналитический электронный ресурс: https://www.giab-online.ru/files/Data/2008/1/16_Bihovskiy8.pdf.

2. Алекторов Р. В. Исследование и разработка технологии переработки титаномагнетитовых руд Качканарского месторождения с повышенным содержанием диоксида титана: дис. ... канд. тех. наук / Институт металлургии УрО РАН, 2020. 133 с.
3. Локшин Э. П. Сорбционная конверсия — перспективный метод переработки редкоземельного сырья // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. Вып. 2. Ч. 1. 2018. № 1 (9). С. 154–159. doi:10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.154-159
4. Локшин Э. П., Тареева О. А. Извлечение редкоземельных элементов из фосфатного сырья // Труды Второй научно-практической конференции с международным участием «Минерально-сырьевая база металлов высоких технологий. Освоение, воспроизводство, использование». М.: ФГБУ «ВИМС», 2021. С. 206–223.
5. Локшин Э. П., Тареева О. А. Переработка фторсодержащего редкоземельного сырья методом сорбционной конверсии // Там же. С. 224–234.
6. Локшин Э. П., Тареева О. А. Сорбционная конверсия эвдиалитового концентрата в азотнокислом растворе // Металлы. 2020. № 5. С. 39–45.

References

1. Bykovsky L. Z., Pakhomov F. P., Turlova M. A. Mineral'no-syr'evaya baza i perspektivy kompleksnogo ispol'zovaniya titanomagnetitovyh i il'menitovyh magmatogennyh mestorozhdenij Rossii [Mineral resource base and prospects for the integrated use of titanomagnetite and ilmenite magmatogenic deposits in Russia]. *Informacionno-analiticheskij elektronnyj resurs* [Information and analytical electronic resource]. (In Russ.). Available at: https://www.giab-online.ru/files/Data/2008/1/16_Bihovskiy8.pdf.
2. Alektorov R. V. Issledovanie i razrabotka tekhnologii pererabotki titanomagnetitovyh rud Kachkanarskogo mestorozhdeniya s povyshennym soderzhanie dioksida titana [Research and development of technology for processing titanomagnetite ores of the Kachkanar deposit with a high content of titanium dioxide]. Dissertation for the degree of Ph.D. Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 2020, 133 p. (In Russ.).
3. Lokshin E. P. Sorbcionnaya konversiya — perspektivnyj metod pererabotki redkozemel'nogo syr'ya [Sorption conversion is a promising method for processing rare earth raw materials]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Himiya i materialovedenie* [Proceedings of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. Chemistry and materials science], Issue 2, Part 1, 2018, No. 1 (9), pp. 154–159. (In Russ.). doi:10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.154-159
4. Lokshin E. P., Tareeva O. A. Izvlechenie redkozemel'nyh elementov iz fosfatnogo syr'ya [Extraction of rare earth elements from phosphate raw materials]. *Trudy Vtoroj nauchno-prakticheskoy konferencii s mezhdunarodnym uchastiem "Mineral'no-syr'evaya baza metallov vysokih tekhnologij. Osvoenie, vosproizvodstvo, ispol'zovanie"* [Proceedings of the Second scientific and practical conference with international participation "Mineral resource base of high-tech metals. Development, reproduction, use"]. Moscow, FGBU "VIMS", 2021, pp. 206–223. (In Russ.).
5. Lokshin E. P., Tareeva O. A. Pererabotka ftorsoderzhashchego redkozemel'nogo syr'ya metodom sorbcionnoj konversii [Processing of fluorine-containing rare earth raw materials by sorption conversion]. *Trudy Vtoroj nauchno-prakticheskoy konferencii s mezhdunarodnym uchastiem "Mineral'no-syr'evaya baza metallov vysokih tekhnologij. Osvoenie, vosproizvodstvo, ispol'zovanie"* [Proceedings of the Second scientific and practical conference with international participation "Mineral resource base of high-tech metals. Development, reproduction, use"]. Moscow, FGBU "VIMS", 2021, pp. 224–234. (In Russ.).
6. Lokshin E. P., Tareeva O. A. Sorbcionnaya konversiya evdialitovogo kontsentrata v azotnokislom rastvore [Decomposition of a Eudialyte Concentrate with Nitric Acid by Sorption Conversion]. *Metally* [Metals], 2020, no. 5, pp. 39–45. (In Russ.).

Информация об авторах

Э. П. Локшин — доктор технических наук, главный научный сотрудник;
О. А. Тареева — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

E. P. Lokshin — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher;
O. A. Tareeva — PhD (Engineering), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 05.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 05.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 66.081:669.296
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.026

О ПЕРЕРАБОТКЕ ЛОВОЗЕРСКОГО ЭВДИАЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА МЕТОДОМ СОРБЦИОННОЙ КОНВЕРСИИ

**Эфроим Пинхусович Локшин¹, Ольга Альбертовна Тареева²,
Светлана Витальевна Дрогобужская³**

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

¹*Lokshin.ep@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0465-8021>*

²*o.tareeva@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8932-7581>*

³*s.drogobuzhskaia@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1699-7584>*

Аннотация

Обобщены результаты исследований по разработке научных основ комплексной технологии переработки ловозерского эвдиалитового концентрата. Сообщается об особенностях состава концентрата. Изучены закономерности его разложения методом сорбционной конверсии низко концентрированными растворами минеральных кислот, десорбции металлов из сульфокатионита, ступенчатого гидролитического осаждения из элюатов концентратов редких элементов, использования перешедшей в растворы кремнекислоты с одновременной рециркуляцией кислотных растворов. Намечены контуры технологии комплексной переработки эвдиалитового концентрата, предусматривающей получение концентратов редких металлов и использование основной части содержащихся в концентрате кремнезёма и щелочных металлов.

Ключевые слова:

эвдиалитовый концентрат, гидрометаллургическая переработка, сорбционная конверсия

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2022-5.

Государственное задание по теме научно-исследовательской работы № FMEZ-2022-5.

Для цитирования:

Локшин Э. П., Тареева О. А., Дрогобужская С. В. О переработке ловозерского эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 144–149. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.026

Original article

ON THE PROCESSING OF LOVOZERSKY EUDIALYTE CONCENTRATE BY SORPTION CONVERSION

Efroim P. Lokshin¹, Olga A. Tareeva², Svetlana V. Drogobuzhskaya³

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

¹*Lokshin.ep@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0465-8021>*

²*o.tareeva@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8932-7581>*

³*s.drogobuzhskaia@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1699-7584>*

Abstract

The results of research on the development of the scientific foundations of the complex technology of processing Lovozersky eudialyte concentrate are summarized. The features of the concentrate composition are reported. The regularities of concentrate decomposition by sorption conversion with low-concentration solutions of mineral acids, desorption of metals from sulfocationite, stepwise hydrolytic deposition from eluates of concentrates of rare elements, the use of silicic acid transferred to solutions with simultaneous recirculation of acid solutions were studied. The outlines of the technology of complex processing of eudialyte concentrate are outlined, which provides for the production of concentrates of rare metals and the use of the main part of the silica and alkali metals contained in the concentrate.

Keywords:

eudialyte concentrat, hydrometallurgical processing, sorption conversion

Acknowledgments:

the work is carried out within the topic of I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences state assignment No. FMEZ-2022-5 and supported by the federal budget.
State assignment research topic No. FMEZ-2022-5.

For citation:

Lokshin E. P., Tareeva O. A., Drogobuzhskaya S. V. On the processing of lovozersky eudialyte concentrate by sorption conversion // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 144–149. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.026

Введение

Использованы обозначения: C_A — концентрация вещества А; РЗЭ — редкоземельные элементы; $\sum \text{Tr}_2\text{O}_3$ — сумма оксидов редкоземельных элементов(III); Ж : Т — отношение объёма жидкой фазы (cm^3) к массе твёрдого (г); α — расход кислоты от стехиометрически необходимого (отн. %); β — расход сорбента от стехиометрически необходимого для сорбции катионов Me^{n+} , а титана в виде Ti^{2+} (отн. %); γ — степень заполнения сорбционной обменной ёмкости сульфокатионита КУ-2-8чС (ГОСТ 20298–74) (%); t — температура ($^{\circ}\text{C}$); $\Delta m = 100 \cdot (m - m_1) / m$ (%), где m и m_1 соответственно массы исходной загрузки и твёрдого остатка; $A_{\text{эфф}}$ — удельная эффективная радиоактивность, $\text{КБк} \cdot \text{кг}^{-1}$; Н. а. — не анализировали.

Хотя эвдиалит привлекает внимание прежде всего содержащимся в нём цирконием (табл. 1), в последние годы интерес к эвдиалитовым месторождениям резко возрос из-за заметных концентраций в эвдиалите РЗЭ, сумма которых обогащена иттрием и лантаноидами средней и тяжелой групп (табл. 2).

Таблица 1

Составы эвдиалитовых концентратов различных месторождений [1]

Концентрат	C, мас. %								
	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SrO	Al ₂ O ₃	$\sum \text{Tr}_2\text{O}_3$	TiO ₂	SiO ₂
1	12,96	1,32	0,98	3,95	2,02	3,69	1,85	2,06	41,83
2	13,29	0,96	0,03	7,98	Н. а.	6,04	1,87	0,35	49,5
3	12	1	Н. а.	2	Н. а.	9	1,65	Н. а.	50
	Fe ₂ O ₃	MnO	ZrO ₂	HfO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	ThO ₂	UO ₂	
1	3,95	1,96	9,32	0,25	0,61	0,03	0,010	0,009	
2	8,63	0,39	8,73	Н. а.	0,09	Н. а.	Н. а.	Н. а.	
3	14	Н. а.	3	Н. а.	Н. а.	Н. а.	13·10 ⁻⁴	17·10 ⁻⁴	

Примечание. 1 — Аллуайв (Россия); 2 — Tanbreez (Гренландия) [2]; 3 — Norra Kärr (Швеция) [3].

$A_{\text{эфф}}$ российского эвдиалитового концентрата $\approx 1,2 \text{ КБк} \cdot \text{кг}^{-1}$, то есть он относится к продуктам II класса с повышенным содержанием природных радионуклидов [4]. Концентрат шведского месторождения не радиоактивен, но содержание природных радионуклидов относительно $\sum \text{Tr}_2\text{O}_3$ в нём велико и может приводить к получению радиоактивной редкоземельной продукции.

Таблица 2

Соотношение РЗЭ в эвдиалитовых концентратах различных месторождений

Концентрат	C, мас. %								
	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	
1	22,09	14,33	27,36	3,18	13,03	3,81	1,11	3,95	
2	17,16	18,34	32,72	3,75	13,03	2,65	2,17	2,63	
3	32	11	22	3	12	3	–	4	
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	$\sum \text{Tr}$	
1	0,72	4,14	0,84	2,58	0,33	2,25	0,28	100	
2	0,48	3,30	0,73	0,24	0,36	2,15	0,30	100	
3	–	6	–	4	–	3	–	100	

Из данных таблиц 1 и 2 следует, что российский эвдиалитовый концентрат по качеству не уступает зарубежным материалам.

Переработка эвдиалитового концентрата является сложной технической задачей, поскольку он является полиметаллическим и суммарное содержание редких металлов в нём не очень велико. Предлагаемые гидрометаллургические технологии предусматривают большой расход минеральных кислот и использование только редких металлов. Следствием этого является образование большого количества жидких и твёрдых отходов, реальные методы утилизации которых не разрабатывались.

Целью исследований являлась разработка научных основ свободной от указанных недостатков технологии переработки эвдиалитового концентрата, полученного из руды месторождения Аллуайв (Ловозерский район Мурманской области).

Экспериментальная часть

Регламентирующие качество эвдиалитового концентрата нормативные документы пока не созданы. Химический состав произведённой на Ловозёрском ГОКе промышленной партии эвдиалитового концентрата приведён в табл. 3.

Таблица 3

Химический состав эвдиалитового концентрата

C, мас. %								
Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SrO	BaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
12,96	1,32	0,98	3,95	2,02	0,17	3,69	3,95	41,83
TiO ₂	MnO	∑Tr ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	ThO ₂	UO ₂
2,06	1,96	1,85	9,32	0,25	0,61	0,03	0,010	0,009

Гранулометрический состав концентрата: фракция + 0,4 мм — 10 мас. %, фракция +0,2–0,4 мм — 40 мас. %, фракция -0,2 мм — 50 мас. %. По нашим данным, концентрат содержит минералы (мас. %): 77,7 эвдиалита, 1,05 лопарита, 6,9 нефелина и альбита, 4,4 лампрофиллита, 2,8 эгирина.

$A_{эфф.}$ исследовавшейся партии эвдиалитового концентрата равнялась 1,2 КБк·кг⁻¹, то есть он относится к II классу материалов с природными радионуклидами [4]. Большая часть $A_{эфф.}$ определяется ураном, хотя вклад тория также существенен.

В концентрате содержание циркония, иттрия и РЗЭ иттриевой группы в основном определяется эвдиалитом, ниобия — эвдиалитом и лопаритом, тория — эвдиалитом и лопаритом, титана — лампрофиллитом, эвдиалитом и лопаритом (табл. 4). Значительная часть РЗЭ цериевой группы входит в состав лопарита.

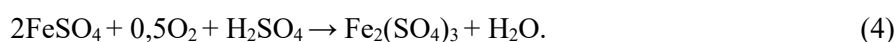
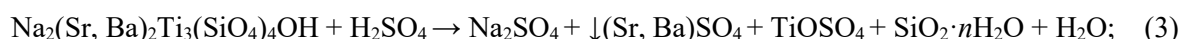
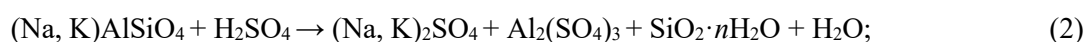
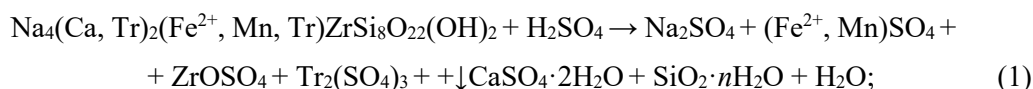
Таблица 4

Распределение редких элементов между основными редкометалльными минералами эвдиалитового концентрата

Минерал	Распределение, отн. %			
	Zr	∑ Tr	Nb	Ti
Эвдиалит	99,85	88,2	78,6	26,2
Лопарит	0,01	11,5	20,2	14,4
Лампрофиллит	0,14	0,3	1,2	59,4

Исследовано разложение концентрата растворами 1,5–3 мас. % серной (ГОСТ 4204–77) и азотной (ГОСТ 4461–77), 1,14–1,4 мас. % соляной (ГОСТ 3118–77) кислот при условиях: Ж : Т = 5÷35, α = 13÷136 %, β = 69÷115 %, t = 20÷100 °C, продолжительность 4÷12 ч.

Эвдиалит, нефелин и лампрофиллит могли разлагаться серной кислотой по реакциям:



Сходным образом проходит взаимодействие этих минералов с азотной и соляной кислотами. Альбит, эгирин и лопарит не разлагались.

Разложение эвдиалитового концентрата методом сорбционной конверсии низко концентрированными кислотными растворами является сложным, многофакторным процессом. В ходе его постоянно меняется состав жидкой фазы: накапливается кремнекислота, снижается кислотность из-за постепенного накопления металлов, главным образом натрия. Концентрация кремнекислоты в растворах в пересчёте на SiO_2 не превышала $16,76 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Поэтому, если пренебречь кремнезёмом полевых шпатов и эгирина, полное разложение силикатных минералов возможно при $\text{Ж} : \text{T} \geq 418,3 : 16,76 = 25$ (здесь $418,3$ — масса в граммах содержащегося в 1 кг SiO_2).

При низких значениях $\text{Ж} : \text{T}$ после насыщения жидкой фазы кремнекислотой растворение части эвдиалита невозможно, однако выщелачивание металлов из эвдиалита продолжается по диффузионному механизму. В зависимости, главным образом, от величины $\text{Ж} : \text{T}$ полученная жидкая фаза представляла собой либо кремнезоль, либо смесь кремнезоля и кремнегеля, либо в основном кремнегель. В свою очередь, кремнегель образовывался двумя путями: либо полимеризацией перешедшей в раствор кремнекислоты, либо как продукт диффузионного выщелачивания металлов из кремнезёмных матриц эвдиалита, нефелина и лампрофиллита. Величина Δm зависела от вида и концентрации кислоты, $\text{Ж} : \text{T}$, t и продолжительности процесса и могла достигать $84\text{--}89,6 \%$.

В отличие от существующих представлений [5], из низко концентрированных кислотных растворов сульфокатионитом ниобий сорбируется достаточно эффективно.

Используемые в процессе сорбционной конверсии растворы имеют низкую кислотность. Поэтому катионы металлов III–V групп Периодической системы гидролизуются и в результате реакций оляции — оксоляции могут образовывать полимеры с кремнекислотой. Эти полимеры существуют не только в кремнегелях, но и в кремнезольях.

Сорбция катионов металлов из кислотных растворов исследовавшихся концентраций проходит достаточно эффективно. Из образовавшихся полимеров с кремнекислотой они не сорбируются. Ещё одной причиной снижения эффективности поглощения некоторых металлов является образование ими собственных несорбируемых полимеров, например тетрамеров циркония в сульфатных растворах [6].

Стойкость к гидролизу комплексов циркония, гафния, ниобия, тантала зависит от вида входящих в их состав лигандов, уменьшаясь в ряду $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$. Поэтому при сопоставимой кислотности поглощение сорбентом, например циркония, при использовании солянокислых растворов несколько меньше ($\leq 80,9 \%$), чем при использовании серно- и азотнокислых растворов, где в оптимальных условиях оно достигало $85,1\text{--}85,8 \%$.

Максимальное извлечение циркония в сорбент достигалось при 10-часовом взаимодействии концентрата с кислотными растворами в следующих условиях: 1) 2 мас. % H_2SO_4 , температура $80 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Ж} : \text{T} = 15$, $\alpha = 39 \%$, $\beta = 115 \%$ (опыт 14); 2) 2 мас. % HNO_3 , температура $60 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Ж} : \text{T} = 15$, $\alpha = 33 \%$, $\beta = 115 \%$ (опыт 25); 3) 2 мас. % HNO_3 , температура $80 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Ж} : \text{T} = 35$, $\alpha = 77 \%$, $\beta = 115 \%$ (опыт 30).

При этом извлечение в сорбент составляло соответственно циркония $85,1$, $84,2$ и $85,8 \%$, РЗЭ $85,3$, $80,4$ и $80,3 \%$, ниобия $24,0$, $38,4$ и $44,8 \%$. При оценке результатов следует учитывать (см. табл. 4), что значительная часть РЗЭ ($11,5 \%$) и ниобия ($20,2 \%$) входит в состав неразлагающегося лопарита. Поэтому извлечение иттрия и лантаноидов средней и тяжёлых групп (до $95,8 \%$) больше извлечения лантаноидов цериевой группы ($\leq 82,4 \%$ лантана и церия, $\leq 83,5 \%$ празеодима). Итак, при сернокислотном процессе достигнуто несколько более высокое извлечение РЗЭ, но значительно уменьшилось извлечение ниобия. Вероятно, это определяется образованием в сульфатных растворах полиядерных комплексов ниобия и титана [7]. Высокое извлечение в сорбент ниобия достигалось в сернокислотном процессе, но в условиях, при которых значительно уменьшалось извлечение циркония.

Таким образом, высокая степень разложения эвдиалита не гарантирует высокое извлечение в сорбент металлов IV–V групп, так как полимеризация кремнекислоты в жидкой фазе сопровождается химическим связыванием склонных к гидролизу выщелоченных металлов. Максимальное извлечение в сорбент циркония и ниобия достигается в разных условиях, так как они имеют разную устойчивость к гидролизу, определяющему образование несорбируемых полимеров с кремнекислотой. Степень гидролиза и, как следствие, образование металлами полимеров с кремнекислотой зависят от кислотности раствора, температуры процесса, порядка введения реагентов. Извлечение в сорбент РЗЭ эвдиалита высоко. Основные потери РЗЭ определяются невозможностью их извлечения из лопарита. Содержание лопарита в твёрдом остатке возрастает до ≥ 5 мас. %, поэтому его выделение из остатка может представлять интерес. Эффективное извлечение в сорбент из разлагающихся минералов урана и тория проходит в широком интервале параметров.

Типичное содержание металлов в сорбентах ($\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$): 9,6–12,6 Na_2O , 1,04–1,85 K_2O , 1,26–1,47 MgO , 3,98–5,18 CaO , 2,36–3,04 SrO , 2,32–2,73 MnO , 4,04–4,73 Al_2O_3 , 3,64–4,53 Fe_2O_3 , 2,21–2,68 $\sum \text{Tr}_2\text{O}_3$, 1,17–1,54 TiO_2 , 9,06–9,28 ZrO_2 , 0,25–0,29 HfO_2 , 0,14–0,2 Nb_2O_5 , 0,005–0,01 Ta_2O_5 , 0,008–0,012 ThO_2 , 0,011–0,013 UO_2 . Степень заполнения функциональных групп при допущении, что металлы сорбировались в виде катионов Me^{n+} , составляла 86–87,8 %. У сорбентов $A_{\text{эфф}}$ не превышала $0,21 \text{ КБк}\cdot\text{кг}^{-1}$.

Извлечение металлов из сорбентов достигалось двухстадийной десорбцией: сначала раствором 5 М NaCl с получением элюата, в который попадают основные количества щелочноземельных и редкоземельных металлов, алюминия, титана, марганца и железа, затем раствором 1 М щавелевой кислоты с получением элюата, содержавшего основные количества циркония (гафния) и ниобия. Из элюата на основе 5 М раствора NaCl нейтрализацией гидроксидом или карбонатом натрия до $\text{pH} = 4$ осаждают примесный кек, содержащий основную часть железа и десорбированных радионуклидов и значительную часть алюминия и титана, затем при $\text{pH} = 7,5$ РЗЭ и, наконец, при $\text{pH} \geq 10$ щелочноземельные элементы и марганец. Из элюата на основе 1 М раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ нейтрализацией гидроксидом или карбонатом натрия до $\text{pH} = 10$ осаждаются совместно цирконий и ниобий. Из этого осадка цирконий может быть избирательно выщелочен раствором соды.

Редкоземельные нерадиоактивные ($A_{\text{эфф}} \leq 0,025 \text{ КБк}\cdot\text{кг}^{-1}$) концентраты содержали (мас. %): 50–53,9 $\sum \text{Tr}_2\text{O}_3$, 42,6–45,8 Al_2O_3 , 2,7–2,8 Fe_2O_3 , 0,45–0,5 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO}$, 0,4–1,0 TiO_2 , 0,0004–0,0008 ThO_2 . В растворе на основе нитрата циркония найдено ($\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$): 4770 ZrO_2 , 45,6 HfO_2 , 32 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO}$, 4,0 $\sum \text{Tr}_2\text{O}_3$, 153,7 TiO_2 , 238,5 Al_2O_3 , 143,3 Fe_2O_3 , $\leq 20 \text{ Nb}_2\text{O}_5$, 0,44 ThO_2 , 0,34 UO_2 . Получение нерадиоактивных соединений циркония из такого раствора не проблематично, так как содержание радионуклидов относительно циркония малы. Основной примесью в осадке гидроксида ниобия был натрий.

Для утилизации образующихся кремнезелей исследованы два подхода: концентрирование кремнезёма аморазиванием кремнезоля и последующим размораживанием; использование содержащегося в кремнезоле кремнезёма для синтеза волластонита. В первом случае кремнезоль распадается на обогащённый кремнекислотой кремнегель и обеднённый кремнекислотой кислотный раствор. Кислотный раствор после укрепления пригоден для проведения сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата, так как оставшимися в нём металлами кислота нейтрализована лишь на $\leq 12\text{--}15\%$. Получающийся кремнегель оказался перспективным сырьём для производства высокоэффективных теплоизоляционных пеносиликатных материалов [8].

По второму варианту сначала из полученного в азотнокислотном процессе кремнезоля дозированным количеством сульфокатионита частично извлекали цирконий и ниобий, при этом натрий количественно оставался в жидкой фазе. Затем в кремнезоль вводили CaCO_3 в количестве, стехиометрически необходимом для синтеза CaSiO_3 . Полученный раствор нейтрализовали содой до $\text{pH} 6$, нагревали 2 ч при 80°C и постоянном перемешивании. Образовавшийся осадок отфильтровали. Прокалкой осадка при 800°C был получен волластонит.

Из нейтрализованного содой раствора натрий сорбируют сульфокатионитом с получением кислотного раствора, годного для повторного использования в процессе сорбционной конверсии эвдиалитового концентрата. Сорбент регенерируют кислотной обработкой из Na^+ - в H^+ -форму, а из полученного раствора электролизом получают гидроксид натрия и кислоту [9].

Выводы

1. Предложены и обоснованы контуры технологии переработки эвдиалитового концентрата, включающей: разложение концентрата методом сорбционной конверсии с получением и разделением насыщенного металлами сульфокатионита, содержащего кремнезём кислотного раствора (кремнезоля) и твёрдого остатка не разлагающихся в процессе минералов; двухстадийную десорбцию металлов сначала раствором 5 М NaCl , затем раствором 1 М щавелевой кислоты; получение из элюатов нерадиоактивных концентратов РЗЭ, циркония (гафния) и ниобия; использование для получения товарной продукции значительной части содержащихся в эвдиалитовом концентрате кремнезёма и щелочных металлов; регенерацию кислотных растворов.

2. В технологии повышена комплексность использования эвдиалитового концентрата, резко снижен расход реагентов, исключено образование жидких и минимизировано количество твёрдых отходов.

Список источников

1. Локшин Э. П., Елизарова И. Р., Рыскина М. П., Тареева О. А. О составе эвдиалитового концентрата // Цветные металлы. 2018. № 2. С. 1–14.
2. Ma Y., Stopic S., Friedrich B. Hydrometallurgical treatment of a Eudialyte concentrate for preparation of rare earth carbonate. *Johnson Matthey Tech.* 2019. V. 63, N 1. P. 2–13.
3. Davis P., Stopic S., Balomenos E., Pantias D., Paspaliaris I., Friedrich B. Leaching of rare earth elements from Eudialyte concentrate by suppressing silicon dissolution // *Minerals Engineering*. 2017. V. 108. P. 115–122.
4. Обращение с минеральным сырьём и материалами с повышенным содержанием природных радионуклидов. Санитарные правила и нормы СП-2.6.1.798-99. М.: Минздрав России, 2000. 11 с.
5. Парамонова В. И., Бартенев С. А. Применение ионного обмена к изучению состояния вещества в растворе. Изучение форм существования ниобия в растворах серной и хлорной кислот // Журнал неорганической химии. 1958. Т. III, № 1. С. 74–80.
6. Атанов И. Г., Зайцев Л. М. О дисульфате циркония // ЖНХ. 1965. Т. 10, № 10. С. 2215–2219.
7. Горощенко Я. Г., Андреева М. И. К вопросу устойчивости сульфатно-аммонийных растворов ниобия и тантала в присутствии титана // Известия Карельского и Кольского филиалов АН СССР. 1959. № 3. С. 115–126.
8. Манакова Н. К., Суворова О. В. Горнопромышленные отходы Мурманской области для получения блочных пеносиликатов // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2017. № 14. С. 243–245.
9. Локшин Э. П., Тареева О. А., Седнева Т. А. Переработка апатитового концентрата методом сорбционной конверсии. Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2018. 64 с. DOI: 10.25702/KSC.978-5-91137-372-6

References

1. Lokshin E. P., Elizarova I. R., Ryskina M. P., Tareeva O. A. O sostave evdialitovogo koncentrata [About the composition of eudialyte concentrate]. *Cvetnye metally* [Non-ferrous metals], 2018, No. 2, pp. 1–14. (In Russ.).
2. Ma Y., Stopic S., Friedrich B. Hydrometallurgical treatment of a Eudialyte concentrate for preparation of rare earth carbonate. *Johnson Matthey Tech.*, 2019, V. 63, No. 1, pp. 2–13.
3. Davis P., Stopic S., Balomenos E., Pantias D., Paspaliaris I., Friedrich B. Leaching of rare earth elements from Eudialyte concentrate by suppressing silicon dissolution. *Minerals Engineering*, 2017, V. 108, pp. 115–122.
4. Obrashchenie s mineral'nym syr'yom i materialami s povyshennym sodержанием prirodnykh radionuklidov [Handling of mineral raw materials and materials with a high content of natural radionuclides]. *Sanitarnye pravila i normy Minzdrav Rossii SP-2.6.1.798-99* [Sanitary rules and regulations SP-2.6.1.798-99]. Moscow, Minzdrav Rossii, 2000, 11 p. (In Russ.).
5. Paramonova V. I., Bartenev S. A. Primenenie ionnogo obmena k izucheniyu sostoyaniya veshchestva v rastvore. Izuchenie form sushchestvovaniya niobiya v rastvorah sernoj i hlornoj kislot [Application of ion exchange to the study of the state of matter in solution. The study of the forms of the existence of niobium in solutions of sulfuric and chloric acids]. *Zhurnal neorganicheskoy himii* [Journal of Inorganic Chemistry], 1958, Vol. III, No. 1, pp. 74–80. (In Russ.).
6. Atanov I. G., Zaitsev L. M. O disulfate cirkoniy [About zirconium disulfate]. *Zhurnal neorganicheskoy himii* [Journal of inorganic chemistry], 1965, Vol. 10, No. 10, pp. 2215–2219. (In Russ.).
7. Goroshchenko Ya. G., Andreeva M. I. K voprosu ustojchivosti sulfatno-ammonijnykh rastvorov niobiya i tantala v prisutstvii titana [On the issue of stability of sulfate-ammonium solutions of niobium and tantalum in the presence of titanium]. *Izvestiya Karel'skogo i Kol'skogo filialov AN SSSR* [News of Karelian and Kola branches of the USSR Academy of Sciences], 1959, No. 3, pp. 115–126. (In Russ.).
8. Manakova N. K., Suvorova O. V. Gornopromyshlennye othody Murmanskoj oblasti dlya polucheniya blochnykh penosilikatov [Mining waste of the Murmansk region for obtaining block foam silicates]. *Trudy Fersmanovskoj nauchnoj sessii GI KSC RAN* [Proceedings of the Fersmanov scientific session of the GI KNC RAS], 2017, No. 14, pp. 243–245. (In Russ.).
9. Lokshin E. P., Tareeva O. A., Sedneva T. A. Pererabotka apatitovogo koncentrata metodom sorbcionnoj konversii [Processing of apatite concentrate by sorption conversion]. *Apatity, FRS KSC RAS*, 2018, 64 p. (In Russ.). doi:10.25702/KSC.978-5-91137-372-6

Информация об авторах

Э. П. Локшин — доктор технических наук, главный научный сотрудник;
О. А. Тареева — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
С. В. Дрогобужская — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

E. P. Lokshin — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher;
O. A. Tareeva — PhD (Engineering), Senior Researcher;
S. V. Drogobuzhskaya — PhD (Chemistry), Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 05.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 05.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 54.057 + 54.061
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.027

ВЛИЯНИЯ ЗАМЕЩЕНИЯ Mg НА Zn В СТРУКТУРЕ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ НА ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Дмитрий Владимирович Майоров¹, Елена Константиновна Копкова²

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

¹d.maiorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7787-7455>

²e.kopkova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0194-2855>

Аннотация

Синтезированы и изучены методами химического, рентгенофазового, БЭТ и ВЖН анализов образцы Mg-Zn-Al слоистых двойных гидроксидов. Установлено, что увеличение степени замещения Mg на Zn приводит к повышению как удельной поверхности, так и удельного объема образцов. При этом распределение мезопор имеет полимодальный характер с преобладанием пор, имеющих $d_{\text{пор}} = 3\div 4$ и $25\div 50$ нм.

Ключевые слова:

синтез, слоистые двойные гидроксиды, магний, цинк, замещение, изотермы сорбции, физико-химические свойства

Благодарности:

государственное задание по теме научно-исследовательской работы № FMEZ-2022-0015.

Для цитирования:

Майоров Д. В., Копкова Е. К. Влияния замещения Mg на Zn в структуре слоистых двойных гидроксидов алюминия на их физико-химические свойства // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 150–156. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.027

Original article

EFFECTS OF Mg-Zn SUBSTITUTION IN THE STRUCTURE OF LAYERED DOUBLE ALUMINUM HYDROXIDES ON THEIR PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES

Dmitriy V. Mayorov¹, Elena K. Kopkova²

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

¹d.maiorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7787-7455>

²e.kopkova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0194-2855>

Abstract

Samples of Mg-Zn-Al layered double hydroxides were synthesized and studied by chemical, X-ray phase, BET and BJH assays. It was found that an increase in the degree of substitution of Mg by Zn leads to both an increase in the specific surface area and the specific volume of samples. At the same time, the distribution of mesopores has a polymodal character with a predominance of pores having $d_{\text{pores}} = 3\div 4$ and $25\div 50$ nm.

Keywords:

synthesis, layered double hydroxides, magnesium, zinc, substitution, sorption isotherms, physico-chemical properties

Acknowledgments:

state assignment research topic No. FMEZ-2022-0015.

For citation:

Mayorov D. V., Kopkova E. K. Effects of Mg-Zn substitution in the structure of layered double aluminum hydroxides on their physicochemical properties // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 150–156. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.027

Введение

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) представляют класс природных и синтетических материалов с общей формулой: $[(M^{z+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{4+}[(An^{n-})_{Al/m}mH_2O]$, где M^{z+} — металл в степени окисления +2 (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и др.), M^{3+} — металл в степени окисления +3 (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} и др.), An — практически любой анион, который не образует устойчивых комплексов с этими металлами (CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} и др.) [1, 2].

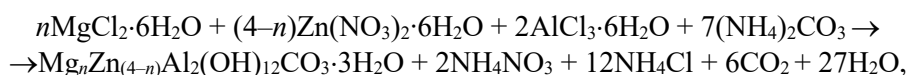
Благодаря разнообразию, возможности целенаправленного изменения свойств, а также невысокой стоимости, СДГ и продукты их прокаливания (смешанные оксиды) являются высоко востребованными продуктами. Область применения СДГ довольно обширна. Их используют в качестве носителей катализаторов и лекарственных препаратов, ионообменников, нанореакторов, адсорбентов неорганических и органических ионов с высокой поглотительной способностью, добавок к полимерным материалам, для модифицирования электродов в электрохимии [3–7].

Исследования, проведенные рядом авторов, показали, что адсорбционная способность СДГ сильно зависит от вида ионов металлов M^{2+} и их молярного соотношения [8]. Например, примесь цинка или железа к адсорбентам на основе СДГ, содержащих магний и алюминий, повышает их эффективность [9, 10].

В настоящей статье представлены результаты исследований влияния замещения Mg на Zn в структуре СДГ алюминия на их физико-химические свойства, которые, как известно, коррелируют с адсорбционной способностью [11, 12].

Экспериментальная часть и методы

Получение двойных гидроксидов магния-цинка и алюминия (Mg(Zn)-Al СДГ) осуществляли методом твердофазного синтеза [13] по уравнению:



где $2 \leq n < 4$.

Степень замещения магния на цинк и расчетные (ожидаемые) химические формулы синтезируемых образцов представлены в табл. 1. Результаты химического анализа полученных образцов приведены в табл. 2.

Таблица 1

Характеристика образцов Mg(Zn)-Al СДГ

№ образца	Степень замещения Mg на Zn, мол. %	Химическая формула
АМЦ-1	12,5	$Mg_{3,5}Zn_{0,5}Al_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot 3H_2O$
АМЦ-2	25	$Mg_3ZnAl_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot 3H_2O$
АМЦ-3	37,5	$Mg_{2,5}Zn_{1,5}Al_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot 3H_2O$
АМЦ-4	50	$Mg_2Zn_2Al_2(OH)_{12} \cdot CO_3 \cdot 3H_2O$

Таблица 2

Химический состав синтезированных образцов Mg(Zn)-Al СДГ ($n = 3$)

Образец	Содержание, мас. %				Отношение Mg : Zn, мол. (среднее значение)
	MgO	ZnO	Al ₂ O ₃	CO ₃ ²⁻	
АМЦ-1	28,3÷28,9	8,3÷8,7	20,7÷21,1	12,1÷12,4	6,81 : 1
АМЦ-2	23,3÷23,7	15,8÷16,1	19,8÷20,4	12,1÷12,4	2,98 : 1
АМЦ-3	18,7÷19,1	22,7÷23,2	19,1÷19,4	11,2÷11,5	1,67 : 1
АМЦ-4	14,4÷14,7	29,3÷29,7	18,5÷18,8	10,7÷11,2	1,01 : 1

Химический состав полученных образцов определяли атомно-адсорбционной спектроскопией на спектрофотометре Perkin — Elmer 3030.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на порошковом дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuK_α-излучение с длиной волны $\lambda = 0,154059$ нм) в диапазоне 2θ от 6 до 70 ° при скорости сканирования 2 °/мин. Фазовый состав идентифицировали с использованием Международной базы дифракционных данных JCPDC-ICDD 2002.

Структурно-поверхностные характеристики образцов определяли на автоматическом анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3020 методами BET и ВЖН.

Обсуждение

Результаты химического анализа полученных образцов Mg(Zn)-Al СДГ приведены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, химический состав и расчетное соотношение Mg : Zn удовлетворительно соответствует ожидаемым химическим формулам (см. табл. 1), что позволяет предположить образование именно Mg(Zn)-Al СДГ с приведенными в табл. 1 формулами.

На рисунке 1 приведены рентгенограммы полученных образцов Mg(Zn)-Al СДГ. Для сравнения на рис. 1 приведена и дифрактограмма образца СДГ магния и алюминия (Mg-Al СДГ) [14].

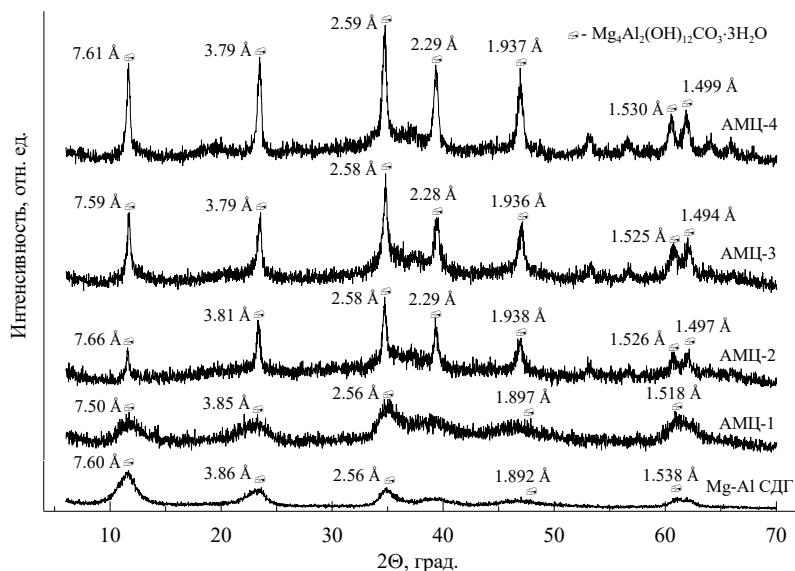


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных образцов Mg(Zn)-Al СДГ

Дифрактограммы всех синтезированных образцов Mg(Zn)-Al СДГ имеют вид, типичный для слоистых структур, о чем свидетельствует необходимый набор кратных рефлексов (рис. 1). Так, для образца АМЦ-2 (степень замещения Mg на Zn — 12,5 мол. %) межплоскостные расстояния составляют 7.50, 3.85, 2.56, 1.897 и 1.518 Å, что соответствует их кратности 1 : 1.95 : 2.93 : 3.95 : 4.94 и хорошо соответствует идеальному соотношению 1 : 2 : 3 : 4:5. Идентификация фаз показала, что структура всех синтезированных образцов соответствует структуре слоистого гидроксида состава $Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$. Следует отметить, что введение Zn в количестве 12,5 мол. % приводит к незначительному разрушению кристаллической структуры СДГ, о чём свидетельствует уменьшение интенсивности и уширение рефлексов получаемого Mg(Zn)-Al СДГ по сравнению с исходным Mg-Al СДГ. Дальнейшее повышение степени замещения Mg на Zn приводит к восстановлению кристалличности продуктов, которая повышается пропорционально степени замещения Mg на Zn.

В таблице 3 и на рис. 2 представлены структурно-поверхностные характеристики синтезированных образцов Mg(Zn)-Al СДГ (выполнено сотрудником ИХТРЭМС КНЦ РАН, ведущим инженером А. И. Князевой).

Таблица 3

Структурно-поверхностные характеристики образцов СДГ

Показатель	Образец				
	Mg-Al СДГ	АМЦ-1	АМЦ-2	АМЦ-3	АМЦ-4
Удельная поверхность по методу БЭТ, м ² /г	26,50	58,17	98,65	136,54	143,84
Удельная поверхность микропор ($d < 1,7$ нм), м ² /г	Н. д.	0,28	4,25	9,82	12,29
Удельная внешняя поверхность, м ² /г	Н. д.	57,89	94,40	126,73	131,55
Удельный объем микропор ($d < 1,7$ нм), см ³ /г	Н. д.	0,001	0,002	0,004	0,006
Удельный объем пор ($1,7 \text{ нм} \leq d \leq 300 \text{ нм}$), см ³ /г	0,06	0,137	0,218	0,263	0,386
Ширина пор по методу БЭТ, нм	Н. д.	6,91	7,01	6,45	7,57
Средний диаметр пор по методу ВДН, нм	5,50	7,87	6,72	6,41	9,74

Примечание. Н. д. — нет данных.

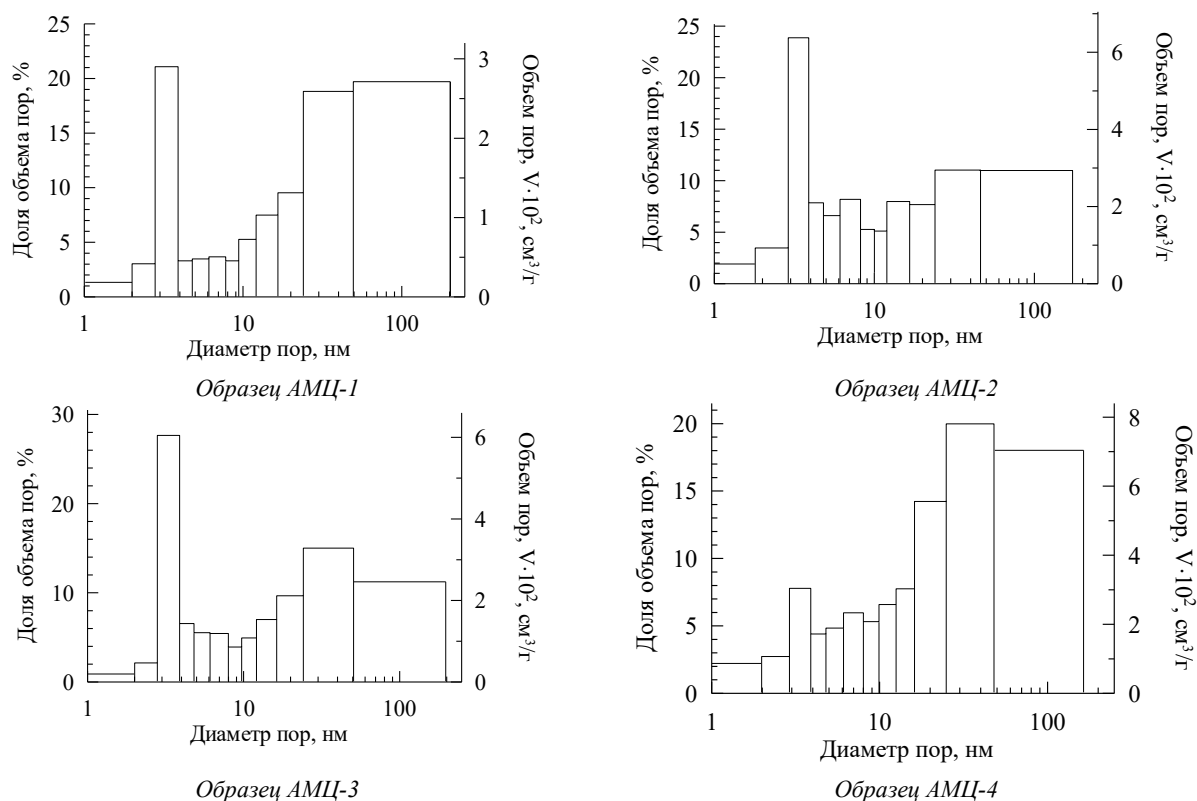


Рис. 2. Распределение объема пор по их диаметру образцов Mg(Zn)-AlСДГ

Анализ данных табл. 3 показывает, что увеличение содержания Zn в составе Mg(Zn)-Al СДГ приводит к повышению как удельной поверхности, так и удельного объема образцов.

Данные по распределению объема пор Mg(Zn)-AlСДГ по их диаметру, представленные на рис. 2, показывают, что все полученные образцы СДГ являются мезопористыми ($2 < d_{\text{пор}} < 50$ нм): объем микропор ($d_{\text{пор}} < 2$ нм) составляет $1 \div 2$ %, а макропор ($d_{\text{пор}} > 50$ нм) — менее 20 % от общего объема пор. При этом распределение мезопор имеет полимодальный характер с преобладанием пор, имеющих $d_{\text{пор}} = 3 \div 4$ и $25 \div 50$ нм.

Выводы, сделанные на основе гистограмм (рис. 2), полностью подтверждают изотермы сорбции — десорбции синтезированных Mg(Zn)-Al СДГ (рис. 3), вид которых для всех образцов идентичен и соответствует II типу по классификации Брунауэра, Эммета, Теллера («S-образная изотерма») [15]. Такая форма изотермы свидетельствует о протекании полимолекулярной адсорбции и, как правило, характерна для дисперсных макропористых и непористых материалов. Однако наличие на изотермах петель гистерезиса, обусловленных капиллярной конденсацией азота (абсорбата) в мезопорах, свидетельствует об их наличии в образцах. Незначительная величина сорбции в области малых значений относительного давления ($P/P_s < 0,1$) и относительно крутой подъем кривой изотерм в области значений $P/P_s > 0,9$ свидетельствуют о малом объеме микропор и протекании капиллярной конденсации в мезопорах соответственно. Характерное смыкание петель гистерезиса на изотермах в процессе десорбции ранее, чем относительное давление достигнет величины 0,3, также свидетельствует об отсутствии (или незначительном количестве) в образцах микропор с диаметром пор менее 2 нм, что подтверждает ранее полученные результаты по распределению объема пор по их диаметру.

Кроме того, относительно малая площадь петель гистерезиса и более крутой подъем кривых для образцов АМЦ-1 и АМЦ-4 говорит о большем объеме мезопор (в %), присутствующих в них, по сравнению с образцами АМЦ-2 и АМЦ-3, что подтверждается данными гистограмм. Так, для образцов АМЦ-1 и АМЦ-4 объем макропор составляет ~ 20 % от общего объема пор, в то время как для образцов АМЦ-2 и АМЦ-3 — ~ 10 %.

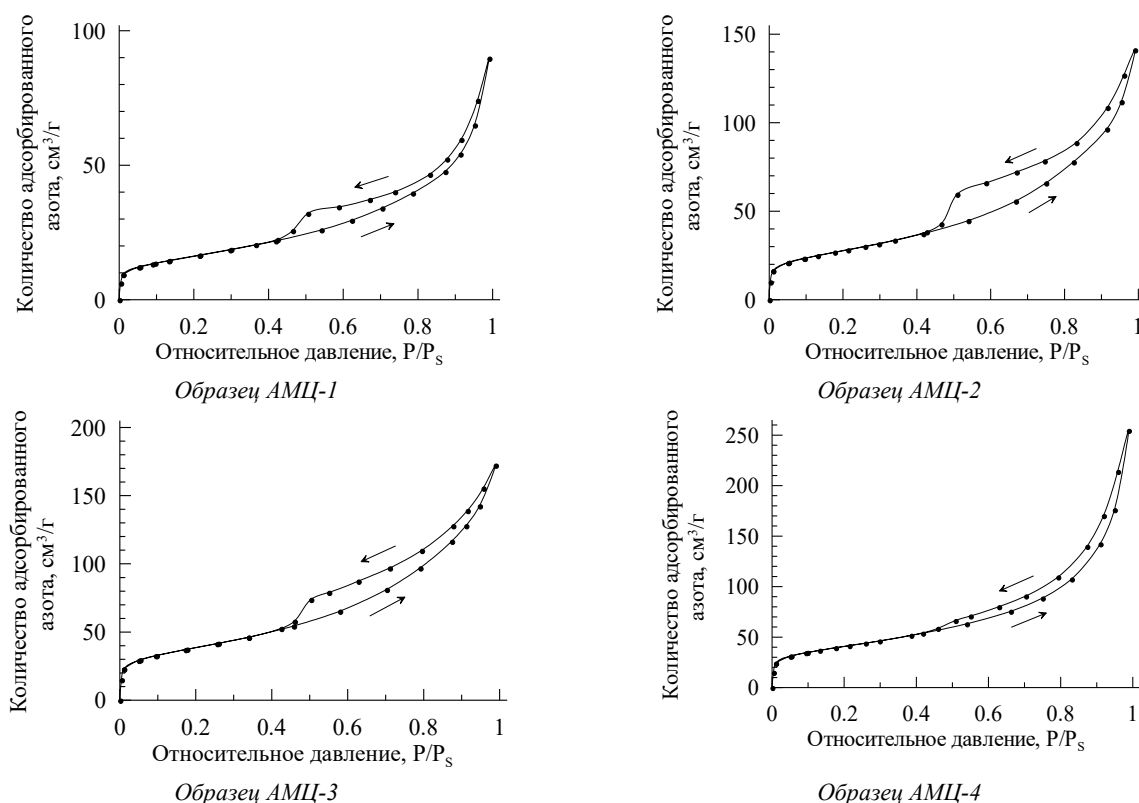


Рис. 3. Изотермы сорбции — десорбции образцов Mg(Zn)-AlСДГ

Заключение

В ходе проведенных исследований установлено.

1. Увеличение содержания Zn в составе Mg(Zn)-Al СДГ приводит к повышению как удельной поверхности, так и удельного объема образцов.

2. Все синтезированные образцы Mg(Zn)-Al СДГ являются мезопористыми: объем микропор ($d_{\text{пор}} < 2$ нм) составляет 1÷2 %, а макропор ($d_{\text{пор}} > 50$ нм) — менее 20 % от общего объема пор. При этом распределение мезопор имеет полимодальный характер с преобладанием пор, имеющих $d_{\text{пор}} = 3\div4$ и $25\div50$ нм.

Список источников

1. Cavani F., Trifiro F., Vassari A. Hydrotalcite — type anionic clays: preparation properties and applications // Catal. Today. 1991. V. 11. P. 173–301.
2. Layered double hydroxides: present and future / edit. by V. Rives. New York: Nova Publishers. 2001. 439 p.
3. Рыльцова И. Г., Нестройная О. В., Лебедева О. Е. Синтез и изучение новых слоистых гидроксидов магния-кобальта — железа со структурой гидроталькита // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59, № 12. С. 1652–1659.
4. Белов В. В., Марков В. И., Сова С. Б. Mg-Al слоистые двойные гидроксиды: получение, строение и каталитический потенциал в конденсации циклогексанона и с ацетонитрилом // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87, вып. 8. С. 1028–1035.
5. Бельская О. Б., Леонтьева Л. Н., Гуляева Т. И. Исследование структуры Mg-Al и Ni-Al оксидных носителей катализаторов переработки углеводородов, полученных из слоистых двойных гидроксидов // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57, № 4. С. 544–565.
6. Степанова Л. Н., Бельская О. Б., Леонтьева Н. Н. Влияние соотношения Al/Mg в составе слоистых двойных гидроксидов на сорбцию хлоридных комплексов Pt (IV) // Журнал Сибирского Федерального университета. Сер. Химия. 2012. Т. 5, № 4. С. 361–375.
7. Sumari S. M., Hamzah Z., Kantasamy N. Adsorption of Anionic Dyes from aqueous Solutions by Calcined and uncalcined Mg/Al Layered Double Hydroxide // Malaysian Journal of Analytical Sciences. 2016. V. 20, № 4. P. 777–783.

8. Goswamee R. L., Sengupta P., Bhattacharyya K. G., Dutta D. K. Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides // *Appl. Clay Sci.* 1998. № 13. P. 21–34.
9. Das N. N., Konar J., Mohanta M. K., Srivastava S. C. Adsorption of Cr(VI) and Se(IV) from their aqueous solutions onto Zr⁴⁺-substituted ZnAl/MgAl-layered double hydroxides: effect of Zr⁴⁺ substitution in the layer // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. № 270. P. 1–8.
10. Carriazo D., del Arco M., Martin C., Rives V. A comparative study between chloride and calcined carbonate hydrotalcites as adsorbents for Cr(VI) // *Appl. Clay Sci.* 2007. № 37. P. 231–239.
11. Dudek B., Kus'trowski P., Białas A., Natkan' ski P., Piwowarska Z., Chmielarz L., Kozak M., Michalik M. Influence of textural and structural properties of Mg-Al and Mg-Zn-Al containing hydrotalcite derived oxides on Cr(VI) adsorption capacity // *Materials Chemistry and Physics*. 2012. № 132. P. 929–936.
12. Загузин А. С., Романенко А. В., Бухтиярова М. В. Синтез оксидов алюминия с контролируемыми текстурными и прочностными характеристиками // *Журнал прикладной химии*. 2020. Т. 93, вып. 8. С. 1079–1090.
13. Пат. 2678007 РФ. Способ получения слоистого гидроксид магния и алюминия / Матвеев В. А., Майоров Д. В.; опубл. 22.01.2019, Бюл. № 3.
14. Копкова Е. К., Кондратенко Т. В., Майоров Д. В. Синтез и сорбционные свойства слоистых двойных гидроксидов магния и алюминия по отношению к цианидным комплексным ионам Fe (II, III) // *Химическая технология*. 2020. Т. 21, № 9. С. 386–394.
15. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.

References

1. Cavani F., Trifiro F., Vassari A. Hydrotalcite — type anionic clays: preparation properties and applications. *Catal. Today*, 1991, V. 11, pp. 173–301.
2. *Layered double hydroxides: present and future*. edit. by V. Rives. New York, Nova Publishers, 2001, 439 p.
3. Ryl'cova I. G., Nestrojnaja O. V., Lebedeva O. E. Sintez i izuchenie novyh sloistyh gidroksidov magnija-kobalt'na — zheleza so strukturoj gidrotal'kita [Synthesis and study of new layered magnesium-cobalt-iron hydroxides with hydrotalcite structure]. *Zhurnal neorganicheskoy himii* [Journal of Inorganic Chemistry], 2014, V. 59, No 12, pp. 1652–1659. (In Russ.).
4. Belov V. V., Markov V. I., Sova S. B. Mg-Al sloistye dvoynye gidroksidy: poluchenie, stroenie i kataliticheskij potencial v kondensacii ciklogeksanona s acetonitriplom [Mg-Al layered double hydroxides: preparation, structure and catalytic potential in condensation of cyclohexanone with acetonitrile]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Journal of Applied Chemistry], 2014, V. 87, No. 8, pp. 1028–1035. (In Russ.).
5. Bel'skaja O. B., Leont'eva L. N., Guljaeva T. I. Issledovanie struktury Mg-Al i Ni-Al oksidnyh nositelej katalizatorov pererabotki uglevodorodov, poluchennyh iz sloistyh dvoynnyh gidroksidov [Investigation of the structure of Mg-Al and Ni-Al oxide carriers of catalysts for processing hydrocarbons obtained from layered double hydroxides]. *Kinetika i kataliz* [Kinetics and catalysis], 2016, V. 57, No 4, pp. 544–565. (In Russ.).
6. Stepanova L. N., Bel'skaja O. B., Leont'eva N. N. Vlijanie sootnoshenija Al/Mg v sostave sloistyh dvoynnyh gidroksidov na sorbciju hloridnyh kompleksov Pt (IV) [Effect of the Al/Mg ratio in the composition of layered double hydroxides on the sorption of Pt(IV) chloride complexes]. *Zhurnal Sibirskogo Federal'nogo universiteta. Serija: Himija* [Journal of the Siberian Federal University. Series: Chemistry], 2012, V. 5, No 4, pp. 361–375. (In Russ.).
7. Sumari S. M., Hamzah Z., Kantasamy N. Adsorption of Anionic Dyes from aqueous Solutions by Calcined and uncalcined Mg/Al Layered Double Hydroxide. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 2016, V. 20, no. 4, pp. 777–783.
8. Goswamee R. L., Sengupta P., Bhattacharyya K. G., Dutta D. K. Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.*, 1998, no. 13, pp. 21–34.
9. Das N. N., Konar J., Mohanta M. K., Srivastava S. C. Adsorption of Cr(VI) and Se(IV) from their aqueous solutions onto Zr⁴⁺-substituted ZnAl/MgAl-layered double hydroxides: effect of Zr⁴⁺ substitution in the layer. *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, no. 270, pp. 1–8.
10. Carriazo D., del Arco M., Martin C., Rives V. A comparative study between chloride and calcined carbonate hydrotalcites as adsorbents for Cr(VI). *Appl. Clay Sci.*, 2007, no. 37, pp. 231–239.
11. Dudek B., Kus'trowski P., Białas A., Natkan' ski P., Piwowarska Z., Chmielarz L., Kozak M., Michalik M. Influence of textural and structural properties of Mg-Al and Mg-Zn-Al containing hydrotalcite derived oxides on Cr(VI) adsorption capacity. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, no. 132, pp. 929–936.
12. Zaguzin A. S., Romanenko A. V., Buhtijarova M. V. Sintez oksidov aljuminija s kontroliruemymi teksturnymi i prochnostnymi karakteristikami [Synthesis of aluminum oxides with controlled texture and strength characteristics]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Journal of Applied Chemistry], 2020, V. 93, No 8, pp. 1079–1090. (In Russ.).
13. Пат. 2678007 РФ. Способ получения слоистого гидроксид магния и алюминия [Method for obtaining layered magnesium and aluminum hydroxide]. Матвеев В. А., Майоров Д. В. Опубл. 22.01.2019, Бюл. no. 3. (In Russ.).

14. Копкова Е. К., Kondratenko T. V., Majorov D. V. Sintez i sorbcionnye svojstva sloistyh dvoynyh gidroksidov magnija i aljuminija po otnosheniju k cianidnym kompleksnym ionam Fe (II, III) [Synthesis and sorption properties of layered double hydroxides of magnesium and aluminum with respect to cyanide complex ions Fe (II, III)]. *Himicheskaja tehnologija* [Chemical technology], 2020, V. 21, No 9, pp. 386–394. (In Russ.).
15. Greg S., Sing K. Adsorbicija, udel'naja poverhnost', poristost' [Adsorption, specific surface area, porosity]. Moscow, World, 1984, 306 p. (In Russ.).

Информация об авторах

Д. В. Майоров — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

Е. К. Копкова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

D. V. Mayorov — Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher;

E. K. Kopkova — Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 09.11.2022; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 09.11.2022; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 661.862:546
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.028

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СЕРНОКИСЛОТНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НЕФЕЛИНА

Дмитрий Владимирович Майоров¹, Алексей Владимирович Морозков²

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия, d.maiorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7787-7455>

²Научно-исследовательский институт по удобрениям и инсектофунгицидам имени профессора Я. В. Самойлова, Череповец, Россия, amorozkov@phosagro.ru

Аннотация

Приведены результаты исследования кинетики сернокислотного разложения нефелина. Математическая обработка экспериментальных данных показала, что процесс с достаточной степенью точности описывается формальным уравнением скорости превращения $d(1-\alpha)/d\tau = -k(1-\alpha)^n$ при $n = 1$. Установлено, что процесс кислотного разложения нефелина наиболее точно описывается топомхимическим диффузионным уравнением Гинстлинга — Браунштейна: $1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3} = k\tau$.

Ключевые слова:

нефелин, серная кислота, кислотное разложение, кинетика, энергия активации

Благодарности:

государственное задание по теме научно-исследовательской работы № FMEZ-2022-0015.

Для цитирования:

Майоров Д. В., Морозков А. В. Исследование кинетики сернокислотного разложения нефелина // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 157–162. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.028

Original article

INVESTIGATION OF THE KINETICS OF SULFURIC ACID DECOMPOSITION OF NEPHELINE

Dmitriy V. Mayorov¹, Aleksey V. Morozkov²

¹I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia, d.maiorov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7787-7455>

²Y. Samoilov Research Institute of Fertilizers and Insectofungicides, Cherepovets, Russia, amorozkov@phosagro.ru

Abstract

The results of the study of the kinetics of sulfuric acid decomposition of nepheline are presented. Mathematical processing of experimental data has shown that the process is described with a sufficient degree of accuracy by the formal equation of the rate of transformation $d(1-\alpha)/d\tau = -k(1-\alpha)^n$ at $n = 1$. It is established that the process of acid decomposition of nepheline is most accurately described by the Ginstling-Braunstein topochemical diffusion equation: $1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3} = k\tau$.

Keywords:

nepheline, sulfuric acid, acid decomposition, kinetics, activation energy

Acknowledgments:

state assignment research topic No. FMEZ-2022-0015.

For citation:

Mayorov D. V., Morozkov A. V. Investigation of the kinetics of sulfuric acid decomposition of nepheline // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 157–162. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.028

Введение

Перспективность использования кислотных методов для переработки нефелина $((\text{Na}_{0,78}, \text{K}_{0,22})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)$ с получением глинозема, коагулянтов, аморфного диоксида кремния и других видов ценных продуктов определяется в первую очередь его высокой реакционной способностью по отношению к кислотам [1, 2]. Сам процесс кислотного разложения нефелина достаточно подробно изучен [3, 4], однако, в отличие от термохимических, данные по кинетике кислотного разложения нефелина в известной литературе весьма ограничены. Очевидно, это объясняется тем общеизвестным фактом, что нефелин легко и полно взаимодействует с кислотами (даже с некоторыми органическими) практически любых концентраций, при этом реакция разложения является экзотермической.

Вместе с тем кинетические данные необходимы для выявления механизма процесса и для количественного описания протекающих химических реакций. Кроме того, кинетические уравнения используют для математического моделирования промышленных аппаратов.

Целью настоящих исследований являлось изучение кинетики сернокислотного разложения нефелина для определения механизма протекания процесса и выявления его лимитирующей стадии.

Экспериментальная часть и методы

На первоначальном этапе с целью определения динамики извлечения компонентов в раствор навески нефелинового концентрата (НК) производства АО «Апатит» состава, мас. %: Al_2O_3 — 28,48 ($Al_2O_{3к.р.}^*$ — 25,72); Na_2O — 14,25; K_2O — 7,24; Fe_2O_3 — 3,82; SiO_2 — 43,33, массой по 10 г обрабатывали избытком серной кислоты в виде 5 %-го раствора в течение 20 мин, отбирая пробы растворов через определенные промежутки времени. Растворы анализировали на содержание Al_2O_3 , Na_2O , K_2O и SiO_2 . В каждой серии опыт был выполнен по три раза. Усредненные результаты анализов показали, что соотношение содержания вышеуказанных компонентов весьма постоянно в различные моменты времени. Имевшееся расхождение результатов находилось в пределах допустимой ошибки анализа. Это означает, что скорость растворения в кислоте всех компонентов нефелина практически одинакова. Поэтому о степени разложения нефелина кислотой можно судить по анализу любого из компонентов, перешедшего в раствор.

Кинетика кислотного разложения нефелина изучалась на примере взаимодействия последнего с 5 %-й серной кислотой. В качестве объекта исследований использовался стандартный нефелиновый концентрат (НК) вышеприведенного состава.

Методика проведения опытов, каждый из которых был выполнен не менее трех раз, заключалась в следующем. Навеску НК массой 3 г быстро засыпали при интенсивном перемешивании в 10 л предварительно нагретой до температуры опыта серной кислоты. Температурный интервал исследований составил 18–58,5 °С. При необходимости требуемая температура опыта достигалась предварительным подогревом воды, используемой для разбавления исходной 93 %-й H_2SO_4 . Большая масса кислоты (более 10 кг) обеспечивала изотермичность условий: снижение температуры в течение опыта не превышало в среднем 0,3 °С. Контроль процесса кислотного разложения нефелина осуществлялся по количеству перешедшего в раствор кремнезема. Столь высокое отношение $J : T$ (более 3330) было необходимо для того, чтобы, во избежание полимеризации, содержание SiO_2 в растворе не превысило 0,1 г/л. Это позволяло определять содержание в растворе мономерной формы кремнезема экспрессным кремнемолибдатным методом [5, 6]. Отбор проб на анализ объемом по 30–50 мл осуществлялся через каждые 15 с в течение первой минуты, через каждую минуту в течение следующих четырех и далее через 10 мин.

Математическая интерпретация экспериментальных результатов проводилась с использованием формального уравнения скорости превращения, основанного на применении закона действия масс:

$$d(1-\alpha)/d\tau = -k(1-\alpha)^n, \quad (1)$$

где α — степень превращения; τ — время (продолжительность кислотной обработки нефелина); k — константа скорости реакции; n — показатель степени — формально аналогичен порядку реакции в газах и жидких системах, а также по топкинетическим уравнениям Ерофеева — Колмогорова (2) и Гинстлинга — Браунштейна (3) как наиболее подходящих для этого типа реакций [7–10]:

$$[-\ln(1-\alpha)]^{1/n} = k\tau \quad (n = 1, 2, 3), \quad (2)$$

$$1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3} = k\tau, \quad (3)$$

где α — степень извлечения кремнезема в раствор, доли. ед.; k — константа скорости реакции; n — постоянная ($n = 1, 2, 3 \dots$); τ — продолжительность кислотной обработки нефелина, с.

Обработка полученных данных осуществлялась на ПК с помощью программы Microsoft Excel, построение графиков и нахождение уравнений прямых — с помощью программы Grafer 1.28.

* Кислоторастворимый.

Нахождение энергии активации разложения эвдиалита E_a осуществляли обработкой экспериментальных данных по уравнению Аррениуса:

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (4)$$

в его линейной форме:

$$\ln k = \ln A - E_a/RT, \quad (5)$$

где k — константа скорости реакции; A — предэкспоненциальный множитель; E_a — энергия активации, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная, $8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; T — термодинамическая (абсолютная) температура, К.

Обсуждение

На рисунке 1 приведены кинетические кривые зависимости степени извлечения кремнезема в раствор от продолжительности кислотной обработки нефелина при различных температурах. Вид кинетических кривых свидетельствует об интенсивном начале реакции сразу же после смешения нефелина с кислотой и о существенном влиянии роста температуры. Однако при 18 и 30 °С для завершения процесса разложения требуется относительно длительное время (20 и более минут), в то время как при 50–58,5 °С процесс практически завершается в течение 1–2 мин. Этим, в частности, обусловлен верхний температурный предел исследований: при более высоких температурах реакция завершается в течение менее одной минуты, что вызывает трудность корректного частого отбора проб раствора на анализ.

Нахождение формального порядка реакции n в уравнении (2) по отношению к α находили построением зависимостей $F(\alpha) = f(\tau)$, полученных интегрированием уравнения (2) при значениях $n = 1, 2$ и 3:

$$n = 1: F(\alpha) = -\ln(1-\alpha) = f(\tau) = k\tau + C; \quad (6)$$

$$n = 2: F(\alpha) = (1-\alpha)^{-1} = f(\tau) = k\tau + C; \quad (7)$$

$$n = 3: F(\alpha) = (1-\alpha)^{-2} = f(\tau) = k\tau + C, \quad (8)$$

где C — постоянная интегрирования.

Анализ графической интерпретации в координатах уравнений (6–8) показал, что наиболее адекватно экспериментальные данные описываются уравнением (6) (рис. 2). Коэффициент детерминации R^2 , свидетельствующий об адекватности уравнения экспериментальным данным [11], составил 0,9372–0,9971.

Обработка экспериментальных данных по уравнениям (2) и (3) показала, что они с одинаковой точностью описываются как кинетическим уравнением Ерофеева — Колмогорова при значении $n = 1$ ($R^2 = 0,9372$ – $0,9971$), так и диффузионным уравнением Гинстлинга — Браунштейна ($R^2 = 0,9238$ – $0,9982$) (рис. 3). Следует отметить, что при $n = 1$ уравнение Ерофеева — Колмогорова тождественно формальному кинетическому уравнению (6).

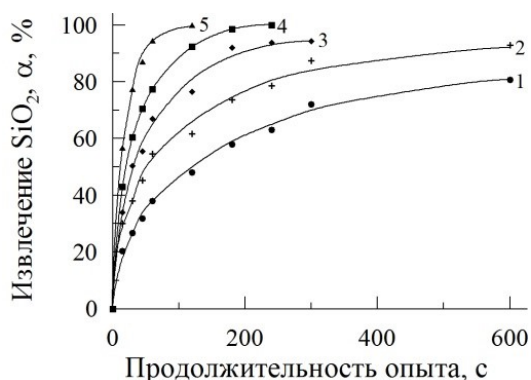


Рис. 1. Кинетические кривые зависимости степени извлечения SiO_2 в раствор от продолжительности кислотной обработки НК при различных температурах, °С:
 1 — 18; 2 — 30; 3 — 40; 4 — 50; 5 — 58,5

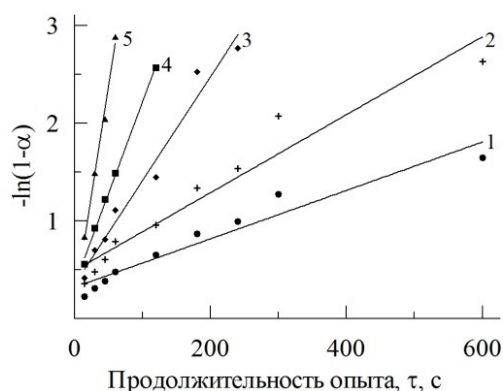


Рис. 2. Зависимость $(1-\alpha)^{-1} = f(k\tau)$ сернокислотного разложения нефелина. Обозначения см. на рис. 1

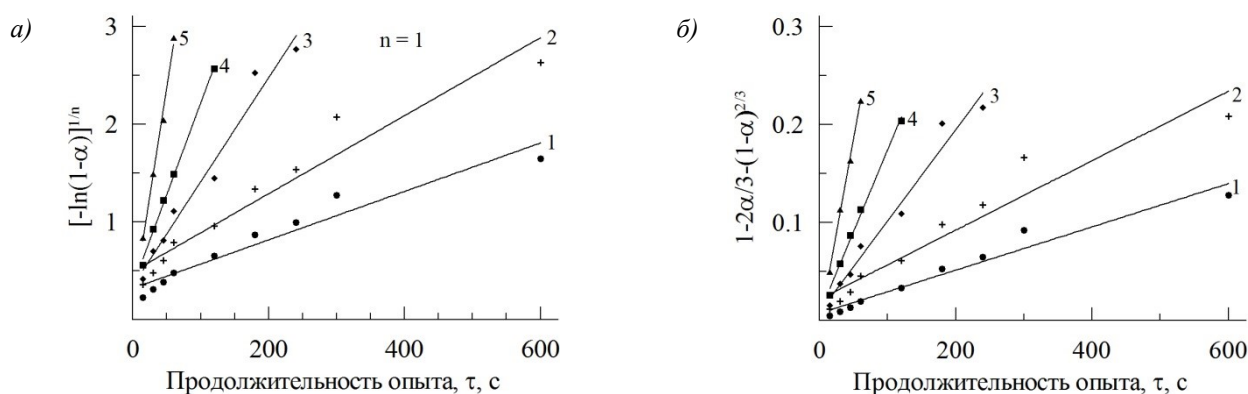


Рис. 3. Результаты обработки данных кинетики извлечения SiO_2 в раствор от продолжительности кислотной обработки нефелина для сернокислотного (\bar{b}) разложения эвдиалита в координатах уравнений Ерофеева — Колмогорова (a) и Гинстлинга — Браунштейна (\bar{b}). Обозначения см. на рис. 1

На рисунке 4 представлены графические результаты обработки полученных значений k , определенных как тангенс угла наклона соответствующей прямой на рис. 3, для уравнений Ерофеева — Колмогорова ($n = 1$) и Гинстлинга — Браунштейна в выбранном диапазоне температур. Тангенс угла наклона зависимости $\ln k - 1/T$ к оси абсцисс численно равен значению $-E_a/RT$, а точка пересечения прямой и оси ординат — $\ln A$.

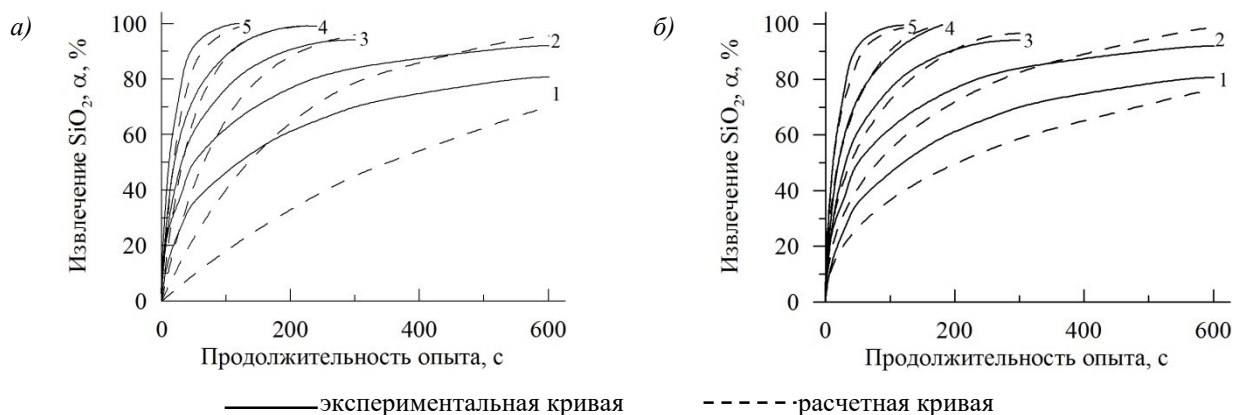


Рис. 4. Экспериментальные (рис. 1) и теоретические кривые извлечения SiO_2 по уравнениям Ерофеева — Колмогорова (a) и Гинстлинга — Браунштейна (\bar{b}). Обозначения см. на рис. 1

В таблице представлены результаты математической обработки полученных зависимостей $\ln k - 1/T$.

Результаты математической обработки полученных зависимостей $\ln k_{Г-Б} \sim f(1/T)$

Уравнение	Формула	$\ln A$	E_a/R	A	E_a , кДж/моль
Ерофеева — Колмогорова	$y = 17,647 - 6946,8x$	17,647	6946,8	$4,61 \cdot 10^7$	57,8
Гинстлинга — Браунштейна	$y = 14,940 - 6860,0x$	14,940	6860,0	$3,08 \cdot 10^6$	57,0

Как видно из представленных в таблице данных, кажущаяся энергия активации E_a в уравнениях Ерофеева — Колмогорова и Гинстлинга — Браунштейна практически совпадают, а их значения свидетельствуют, что процесс сернокислотного разложения нефелина протекает в переходной области. Однако сравнение экспериментальных и расчетных величин извлечения SiO_2 (рис. 4) показывает, что диффузионное уравнение Гинстлинга — Браунштейна более точно описывает процесс, особенно в области относительно низких температур (18–40 °С).

Заключение

На основании проведенных исследований установлено:

1. Процесс сернокислотного разложения нефелина с достаточной степенью точности описывается формальным уравнением скорости превращения $d(1-\alpha)/dt = -k(1-\alpha)^n$ при $n = 1$ (коэффициент детерминации R^2 составляет 0,9372–0,9971).

2. Рассчитанные кажущиеся энергии активации E_a в топахимических уравнениях Ерофеева — Колмогорова и Гинстлинга — Браунштейна практически совпадают (57,8 и 57,0 кДж/моль соответственно), а их значения свидетельствуют, что процесс сернокислотного разложения нефелина протекает в переходной области. При этом процесс кислотного разложения нефелина наиболее точно описывается диффузионным уравнением Гинстлинга — Браунштейна: $(1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}) = 3.08 \cdot 10^6 \cdot e^{(-6860/T) \cdot \tau}$.

Список источников

1. Лыгач В. Н., Ноздря В. И., Семенов Ю. В., Шустров В. П., Лапицкий А. А. Исследование и выявление оптимальных параметров кислотного разложения нефелинсодержащего сырья с целью получения гидрогелевых составов для изоляции буровых скважин и обезвреживания жидких отходов // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2004. № 3. С. 337–340.
2. Морозков А. В., Норов А. М. Перспективные способы переработки кольского нефелинового концентрата в современных условиях // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. Вып. 4. 2020. № 3 (11). С. 111–115.
3. Захаров В. И., Калинин В. Т., Матвеев В. А., Майоров Д. В. Химико-технологические основы и разработка новых направлений комплексной переработки и использования щелочных алюмосиликатов. Ч. I. Апатиты. Изд. КНЦ РАН. 1995. 181 с.
4. Матвеев В. А., Майоров Д. В., Веляев Ю. О., Захаров В. И. Сернокислотные способы комплексной переработки нефелинсодержащего сырья. Апатиты: Изд. КНЦ РАН. 2017. 155 с.
5. Stricland J. D. H. The preparation and properties of silica-molybdic acid. I. The properties of alpha silicomolybdic acid // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74, № 4. P. 862–867.
6. Айлер Р. Химия кремнезема. Ч. 1. М.: Мир. 1982. 416 с.
7. Тимченко В. П., Новожилов А. Л. Кинетика сульфидирования соединений цинка в расплавах на основе тиомочевины в изотермических условиях // В сб. науч. тр. СевКав ГТУ. сер. физ.-хим. 1999. № 3. С. 38–42.
8. Рюмин А. И., Миронкина Н. В. Исследование кинетических закономерностей растворения сульфата свинца в растворах хлорида и гидроксида натрия // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2013. № 4. С. 450–454.
9. Мишукова О. И., Захарова Ю. А., Дьяченко А. Н., Крайденко Р. И., Малютин Л. Н., Петлин И. В. Исследование способа вскрытия редкометалльного минерального сырья борной кислотой // Ползуновский вестник. 2017. № 3. С. 115–120.
10. Ситник П. В. Изучение процесса гидрофторидной обработки графитового концентрата // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. Вып. 8. 2017. № 5 (8). С. 173–179.
11. Гмурман В. Е. Теория вероятностей и математическая статистика: Учебное пособие для вузов. 10-е изд., стереотипное. М.: Высшая школа, 2004. 479 с.

References

1. Lygach V. N., Nozdrja V. I., Semenov Ju. V., Shustrov V. P., Lapickij A. A. Issledovanie i vyjavlenie optimal'nyh parametrov kislotnogo razlozhenija nefelinsoderzhashhego syr'ja s cel'ju poluchenija gidrogelevykh sostavov dlja izoljatsii burovyh skvazhin i obezvrezhivaniya zhidkih othodov [Investigation and identification of optimal parameters of acid decomposition of nepheline-containing raw materials in order to obtain hydrogel compositions for isolation of drilling wells and neutralization of liquid waste]. *Gornyj informacionno-analiticheskij bjulleten'* [Mining information and analytical bulletin], 2004, No 3, pp. 337–340. (In Russ.).
2. Morozkov A. V., Norov A. M. Perspektivnye sposoby pererabotki kol'skogo nefelinovogo koncentrata v sovremennykh uslovijah [Promising ways of processing Kola nepheline concentrate in modern conditions]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Himija i materialovedenie* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Chemistry and Materials science], 2020, V. 4, No 3 (11), pp. 111–115. (In Russ.).
3. Zaharov V. I., Kalinnikov V. T., Matveev V. A. Majorov D. V. *Himiko-tehnologicheskie osnovy i razrabotka novyh napravlenij kompleksnoj pererabotki i ispol'zovaniya shhelochnykh aljumosilikatov. Chast' I* [Chemical and technological bases and development of new directions of complex processing and use of alkaline aluminosilicates. Part I]. Apatity, KSC RAS, 1995, 181 p. (In Russ.).

4. Matveev V. A., Majorov D. V., Veljaev Ju. O., Zaharov V. I. *Sernokislotnye sposoby kompleksnoj pererabotki nefelinsoderzhashhego syr'ja* [Sulfuric acid methods of complex processing of nepheline-containing raw materials]. Apatity, KSC RAS, 2017, 155 p. (In Russ.).
5. Stricland J. D. H. The preparation and properties of silica-molybdic acid. I. The properties of alpha silicomolybdic acid. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, V. 74, no. 4, pp. 862–867.
6. Ajler R. *Himija kremnezema. Chast' I* [Chemistry of silica. Part 1]. Moscow, World, 1982, 416 p. (In Russ.).
7. Timchenko V. P., Novozhilov A. L. Kinetika sul'fidirovaniya soedinenij cinka v rasplavah na osnove tiomocheviny v izotermicheskikh usloviyah [Kinetics of sulfidation of zinc compounds in thiourea-based melts under isothermal conditions]. *Sb. nauch. tr. SevKav GTU. Ser. fiz.-him.* [The collection of sci. pap. SevKav GTU. ser. phys.-chem.], 1999, No 3, pp. 38–42. (In Russ.).
8. Rjumin A. I., Mironkina N. V. Issledovanie kineticheskikh zakonov rastvorenija sul'fata svinca v rastvorah hlorida i gidroksida natrija [Study of Dissolution Kinetics of Lead Sulfate in Solutions of Sodium Chloride and Sodium Hydrate]. *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*, 2013, V. 6, No 4, pp. 450–454. (In Russ.).
9. Mishukova O. I., Zaharova Ju. A., D'jachenko A. N., Krajdenko R. I., Maljutin L. N., Petlin I. V. Issledovanie sposoba vskrytija redkometall'nogo mineral'nogo syr'ja bornoj kislotoj [Investigation of the method of leaching rare metal mineral raw materials with boric acid]. *Polzunovskij vestnik* [Polzunovsky Bulletin], 2017, No 3, pp. 115–120. (In Russ.).
10. Sitnik P. V. Izuchenie processa gidrodifloridnoj obrabotki grafitovogo koncentrata [Study of the process of hydrodifluoride treatment of graphite concentrate]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN. Himija i materialovedenie*. [Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Chemistry and Materials science], 2017, V. 8, No 5(8), pp. 173–179. (In Russ.).
11. Gmurman V. E. *Teorija verojatnostej i matematicheskaja statistika* [Probability theory and mathematical statistics]. Moscow, Vysshaya shkola, 2004, 479 p. (In Russ.).

Информация об авторах

Д. В. Майоров — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

А. В. Морозков — заместитель начальника комплексного отдела международных связей, научно-технической информации и промышленной экологии.

Information about the authors

D. V. Mayorov — Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher;

A. V. Morozkov — Deputy Head of the Integrated Department of International Relations, Scientific and Technical Information and Industrial Ecology.

Статья поступила в редакцию 18.11.2022; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 18.11.2022; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 669.712
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.029

ФТОРОАММОНИЙНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ирина Сергеевна Медянкина¹, Лилия Александровна Пасечник²

^{1, 2}*Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,
Екатеринбург, Россия*

¹*lysira90@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8636-3755>*

²*pasechnik@ihim.uran.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0631-5287>*

Аннотация

Проведено вскрытие кремнийсодержащего техногенного сырья гидрофторидом аммония (NH_4HF_2) двумя методами — спекательным и гидрохимическим — с последующим получением аморфного кремнезема и функциональных материалов на его основе. Использованы хвосты мокрой магнитной сепарации, отходы обогащения железных титаномагнетитовых руд и красный шлам глиноземного производства. Синтез высокодисперсного аморфного кремнезема (SiO_2) проводили гидролитическим осаждением аммиаком. SiO_2 использовали для получения силиката и алюмината кобальта.

Ключевые слова:

фторирование, гидрофторид аммония, гексафторосиликат аммония, аморфный кремнезем

Благодарности:

государственное задание по теме научно-исследовательской работы № АААА-А19-119031890028-0.

Для цитирования:

Медянкина И. С., Пасечник Л. А. Фтороаммонийная переработка техногенного сырья с получением функциональных материалов Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 163–167. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.029

Original article

FLUOROAMMONIUM PROCESSING OF TECHNOGENIC WASTE WITH OBTAINING FUNCTIONAL MATERIALS

Irina S. Medyankina¹, Lilia A. Pasechnik²

^{1, 2}*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

¹*lysira90@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8636-3755>*

²*pasechnik@ihim.uran.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0631-5287>*

Abstract

The digestion of silicon-containing waste with ammonium hydrofluoride (NH_4HF_2) was carried out by two methods: sintering and hydrochemical, followed by the production of amorphous silica and functional materials based on it. The tailings of wet magnetic separation and red mud were used in the work. Synthesis of highly dispersed amorphous silica (SiO_2) was carried out by hydrolytic precipitation with ammonia from fluorosilicate solution. SiO_2 was used to produce cobalt silicate and aluminate with a reduced amount of cobalt.

Keywords:

fluorination, ammonium hydrofluoride, ammonium hexafluorosilicate, amorphous silica

Acknowledgments:

state assignment research topic No. АААА-А19-119031890028-0.

For citation:

Medyankina I. S., Pasechnik L. A. Fluoroammonium processing of technogenic waste with obtaining functional materials // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 163–167. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.029

Введение

Семь миллиардов тонн отходов ежегодно складываются, несмотря на содержащиеся в них полезные компоненты. Красный шлам (КШ) глиноземного производства и отходы обогащения титаномагнетитовой руды — хвосты мокрой магнитной сепарации (ХММС) — можно рассматривать как комплексное кремнийсодержащее сырье, которое уже добыто и находится на поверхности, запасы его внушительны и постоянно увеличиваются. Существующие методы переработки [1] не вводятся в эксплуатацию, поэтому поиск оптимальных решений является актуальным. Известны разработки по применению гидрофторида аммония (NH_4HF_2) как активного реагента при температуре плавления (выше 100 °С) [2]

для разложения циркона [3], ильменита [4] и др. Возможность применения именно растворов NH_4HF_2 в растворах рассматривается реже, хотя за счет снижения температуры процесса и активной диффузии ионов в жидкой фазе гидрохимический процесс также позволяет получать и разделять фтороаммонийные соединения. В наших исследованиях [5, 6] показано, что переработка техногенного сырья возможна как методом спекания, так и гидрохимически. Получение функциональных материалов — пигментов и керамических материалов на основе выделенного из отходов SiO_2 — позволит не только утилизировать отвалы обогатительных фабрик, но и решить вопрос вовлечения новых видов сырья в синтез востребованных соединений. Так, например, пигменты синего цвета, в которых ион кобальта используется в качестве хромофора, всегда вызывали интерес в промышленности — CoAl_2O_4 и Co_2SiO_4 . Для уменьшения стоимости и токсичности таких соединений необходимо снижать содержание кобальта, при этом сохраняя цветность. Гидросиликат кобальта CoSiO_x используется для создания анодных слоев литий-ионных аккумуляторов, в материалах конденсаторов и проявляет высокие фотокаталитические свойства при разложении растворенных в воде органических веществ [7]. Волластонит широко используется в керамических изделиях как высокочастотный изолятор, наполнитель в смолах и пластмассах, в строительной отрасли, металлургии, лакокрасочных материалах и фрикционных изделиях, сорбентах для очистки сточных вод [8].

Целью данной работы являлось применение фтороаммонийного метода для извлечения кремния из техногенного сырья с последующим получением функциональных материалов: волластонита [9], алюмината кобальта / SiO_2 , гидроксисиликата кобальта [10] / SiO_2 , силиката кобальта / SiO_2 .

Результаты

Для фтороаммонийного процесса нами предложена схема в статье [5]. Расплавленный NH_4HF_2 действует как сильный фторирующий агент с реакционной способностью, превышающей реакцию фтора и HF . При спекании техногенного отхода с NH_4HF_2 кремний в виде ГФСА сублимируется при 300–400 °С и улавливается водой вместе с газообразными продуктами реакции (аммиаком, фтороводородом). Фторирующая способность проявляется в интервале температур 126–250 °С, что подтверждают данные ДТА (рис. 1). При повышении температуры до 320–350 °С начинается возгонка летучих соединений, и ≥ 400 °С комплексные соединения, теряя ионы аммония и фтороводород, превращаются в простые фториды и оксифториды алюминия, железа, титана и др. Можно сделать заключение о том, что массового соотношения (1 : 2) достаточно для полного фторирования всех соединений, входящих в состав КШ. Следует отметить, что в системе КШ — NH_4HF_2 при 400 °С образование двойного фторида $\alpha\text{-CaAlF}_5$ не обнаруживается, в отличие от модельных смесей трехкальциевого алюмината с реагентом, но ионы натрия ограничивают его синтез, способствуя кристаллизации сложных составов — $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ или криолита Na_3AlF_6 .

Последовательность фазовых превращений при нагревании реакционной смеси была установлена по основным тепловым эффектам: 1) дегидратации и образованию фторометаллатов аммония и простых фторидов от 25 до 130 °С; 2) разложению комплексных фторометаллатов аммония от 200 до 400 °С. Так как основным компонентом ХММС является пироксен, при этом общее содержание кремния в ХММС достигает 50 мас. % SiO_2 , термограмма его фторирования приведена в сравнении с термограммой фторирования кремнезема с реагентом, взятыми в стехиометрическом (см. рис. 1 *з, д*) соотношении. При 115 °С заканчивается образование CaF_2 , MgF_2 . Разложение NH_4HF_2 с удалением аммиака и воды сопровождается образованием комплексных соединений: $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{AlF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{FeF}_6$. Стоит отметить, что сублимация $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (ГФСА) протекает в одном диапазоне температур, но в случае фторирования ХММС (300–350 °С) начинается на 20 °С раньше, чем у чистого кремнезема (320–390 °С). Таким образом, для полного фторирования всех компонентов состава было выбрано оптимальное соотношение реагента к сырью, составляющее NH_4HF_2 : КШ (2 : 1), NH_4HF_2 : ХММС (3 : 1). Определена температура возгонки ГФСА: в КШ — 380 °С, ХММС — 350 °С.

В гидрохимическом процессе, рассмотренном на примере ХММС, разрушение и растворение силикатной матрицы происходят раствором NH_4HF_2 с концентрацией от 10–40 мас. % при температуре до 90 °С с переводом кремния в раствор в виде ГФСА. Было показано, что с ростом концентрации реагента до 40 мас. % извлечение кремния увеличивается в 5 раз (рис. 2). Увеличение температуры повышает вскрываемость за 4 ч в 3 раза при концентрации реагента 10 мас. %. Однако, продолжительность обработки оказывает меньшее влияние на извлечение. В то же время установлено, что применение растворов с концентрациями менее 3 мас. % способствует снижению растворения количества примесей,

несмотря на то что выход кремния при этом не превышает 50 %. УЗ-обработка во время выщелачивания кремния из ХММС не привела к сокращению продолжительности процесса, а выход за 6 ч, рассчитанный по количеству конечного продукта, остался на прежнем уровне. Таким образом, для достижения выхода 99 % SiO_2 наиболее эффективными условиями гидрохимического процесса являются: продолжительность 2 ч, температура 90–100 °С, концентрация NH_4HF_2 в растворе 20–40 мас. %.

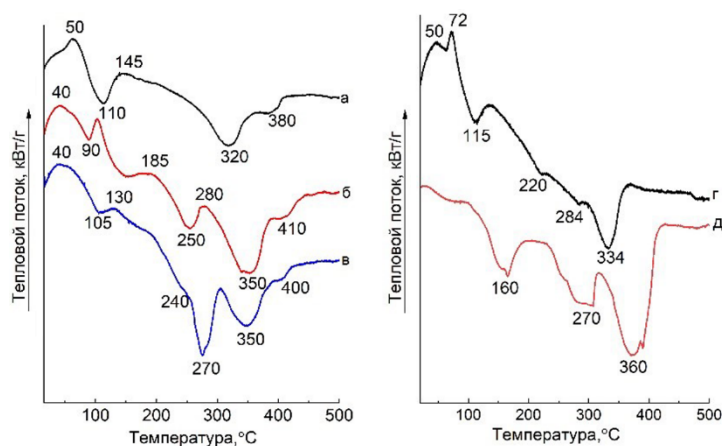


Рис. 1. Дифференциально-термические кривые фторирования при массовых соотношениях КШ : NH_4HF_2 (а — 1 : 1, б — 1 : 2, в — 1 : 3) и ХММС : NH_4HF_2 (з), $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} : \text{NH}_4\text{HF}_2$ (д) — 1 : 3

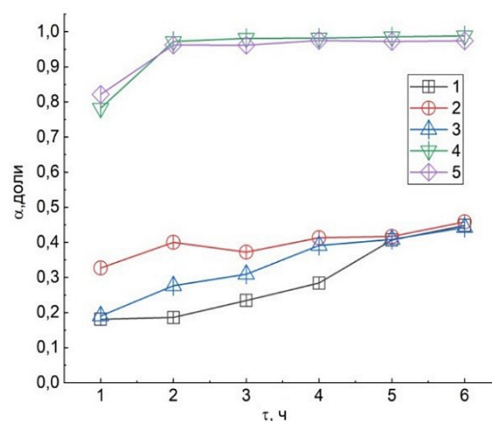


Рис. 2. Извлечение кремния из ХММС при 95–100 °С растворами NH_4HF_2 , мас. %: 1 — 1,0; 2 — 2,5; 3 — 2,5 с ультразвуком, 4 — 20,0; 5 — 40,0

Установлено что, проведение процесса взаимодействия ХММС и NH_4HF_2 при выбранных оптимальных параметрах с последующей обработкой полученного раствора ГФСА аммиачной водой при pH 8–9 и температуре 25 °С позволяет получить аморфный кремнезем 95–99 % SiO_2 , представленный на рис. 3. Средний размер частиц агломератов до 100 нм, расчетный диаметр частиц 10 нм, удельная площадь поверхности более $360 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Примесными компонентами являются ультрамелкодисперсные золи малорастворимых соединений кальция, железа, алюминия, титана, циркония, оставшихся в кремнийсодержащем растворе после разделения пульпы.

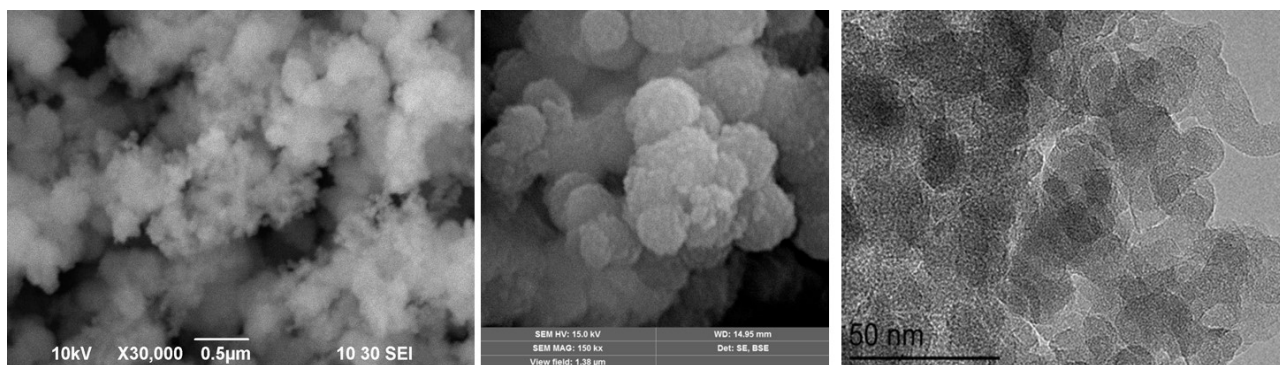


Рис. 3. СЭМ / HRTEM высокодисперсного SiO_2

Получение пигментов на основе SiO_2 проводили путем пропитки влажного кремнегеля растворами солей алюминия и/или кобальта с последующей упаркой суспензии до сухих солей. Формирование силиката Co_2SiO_4 и алюмината CoAl_2O_4 в продуктах отжига на фоне SiO_2 установлено при температурах 800–1050 °С. Повышение температуры отжига улучшает кристалличность образовавшихся соединений, но приводит к уменьшению величины удельной поверхности аморфного кремнезема. Конечными продуктами являются порошки на основе SiO_2 , окрашенные соответственно составу в сиреневый и ярко-

синий цвета, что делает приемлемым их использование в качестве красящих наполнителей в керамической промышленности. Таким образом, образование связей между оксидом кобальта/алюминия и SiO_2 после высокотемпературного отжига приводит к уменьшению количества поверхностных активных центров, но способствует росту кристалличности и улучшению цветности образцов.

Для получения слоистого силиката кобальта состава $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ был проведен гидротермальный синтез при $100\text{ }^\circ\text{C}$ с использованием золя SiO_2 и формиата кобальта $\text{Co}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в автоклаве в течение 12 ч. Варьированием количества активного компонента в матрице высокодисперсного кремнезема была сохранена развитая поверхность исходного материала. Значение удельной поверхности $S_{\text{уд}} = 189\text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и высокая каталитическая активность показывают возможность применения $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ на основе SiO_2 для разрушения органических загрязнителей в сточных водах как за счет сорбции, так и за счет фотокаталитического окисления [11].

Соединение свежесажженного кремнегеля с влажностью 80–95 % с известью при нагревании с последующим обезвоживанием и ступенчатым отжигом при температурах 600–1000 $^\circ\text{C}$ позволило получить силикат кальция CaSiO_3 со структурой волластонита. Содержание волластонита в продукте синтеза из суспензии с молярным соотношением $\text{CaO} : \text{SiO}_2$, равным 1–1,2, составило 95 мас. %. По данным РФА [9], образование силиката кальция происходит только выше 600 $^\circ\text{C}$. Основная фаза волластонита триклинной модификации фиксируется при 1000 $^\circ\text{C}$ в присутствии около 5 % кварца. За счет образования на первых стадиях термообработки гидросиликатов кальция происходит снижение температуры синтеза CaSiO_3 .

Выводы

Установлено снижение температур фазовых переходов при усложнении состава сырья на примере минералообразующих компонентов КШ. Продуктами спекания при температурах выше 500 $^\circ\text{C}$ являются фториды сложных составов, например $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ или Na_3AlF_6 . Максимум сублимации $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ для КШ достигается при 380 $^\circ\text{C}$, для ХММС — при 350 $^\circ\text{C}$. Гидрохимический процесс, проходящий при концентрации раствора реагента до 20 мас. % не позволяет получить 99 %-й выход SiO_2 . Снижение концентрации до 1–2,5 мас. % NH_4HF_2 способствует минимизации извлеченных одновременно примесей с уменьшением выхода целевого продукта до 46 %. Проведение процесса взаимодействия при выбранных соотношениях техногенных отходов с реагентом и последующей обработке аммиачной водой при pH 8–9 и температуре 25 $^\circ\text{C}$ позволяет получить аморфный кремнезем с содержанием примесей менее $1 \cdot 10^{-4}$ мас. %, удельной площадью поверхности 360 $\text{м}^2/\text{г}$, диаметром частиц около 10 нм. Предложенная схема переработки техногенного сырья может обеспечить получение аморфного кремнезема, соответствующего требованиям ГОСТ 14922–77 на Аэросил, а также целого ряда функциональных материалов на основе оксидов кремния.

Список источников

1. Agrawal S., Dhawan N. Evaluation of red mud as a polymetallic source – A review // Miner. Eng. Vol. 171. 2021. Art. 107084.
2. Thorat D. D., Tripathi B. M., Sathiyamoorthy D. Extraction of beryllium from Indian beryl by ammonium hydrofluoride // Hydrometallurgy. Vol. 109. I. 1–2. 2011. P. 18–22.
3. Laptash N., Maslennikova I. Hydrofluoride decomposition of natural materials including zirconium-containing minerals // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2016. Vol. 112. Art. 012024.
4. Андреев А. А., Дьяченко А. Н., Крайденко Р. И. Фтороаммонийный способ переработки ильменита // Химическая промышленность сегодня. 2007. № 9. С. 13–17.
5. Medyankina I. S., Pasechnik L. A. Hydrofluoride processing of tailings from wet magnetic separation of titanomagnetite to obtain amorphous silicon dioxide // ChemChemTech. 2023. Vol. 66. № 2. P. 70–77.
6. Медянкина И. С., Скачков В. М., Пасечник Л. А. Кинетика гидрохимического фторирования кремнийсодержащих отходов титаномagnetитовых руд // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2021. № 13. С. 900–909.
7. Zhu Z.-S., Yu X.-J., Qu J., Jing Ya-Q., Abdelkrim Y., Yu Z.-Zh. Preforming abundant surface cobalt hydroxyl groups on low crystalline flowerlike $\text{Co}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ for enhancing catalytic degradation performances with a critical nonradical reaction // Applied Catalysis B: Environmental. 2020. Vol. 261. Art. 118238
8. Zheng Yu, Wang Chong, Zhou Shuai, Luo Chaoqun. The self-gelation properties of calcined wollastonite powder // Construction and Building Materials. 2021. Vol. 290. Art. 123061.

9. Medyankina I. S., Pasechnik L. A. Synthesis of wollastonite from amorphous SiO₂ obtained from technogenic waste // Mendeleev 2021 : Book of abstracts XII International Conference on Chemistry for Young Scientists, Saint Petersburg, 06–10 September 2021. P. 286.
10. Пат. № 2784195 С1 Российская Федерация, МПК В 01 J 21/08, В 01 J 23/89, В 01 J 29/035. Фотокатализатор и способ его получения: № 2022122555 : заявл. 22.08.2022 : опубл. 23.11.2022 / Пасечник Л. А., Светлакова К. И., Медянкина И. С. [и др.] ; заявитель ФГБУН ИХТТ УрО РАН.
11. Медянкина И. С., Светлакова К. И., Пасечник Л. А. Формирование гидроксосиликата кобальта в матрице аморфного кремнезема // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2022. № 14. С. 800–810.

References

1. Agrawal S., Dhawan N. Evaluation of red mud as a polymetallic source — A review. *Miner. Eng.*, vol. 171, 2021, art. 107084.
2. Thorat D. D., Tripathi B. M., Sathiyamoorthy D. Extraction of beryllium from Indian beryl by ammonium hydrofluoride. *Hydrometallurgy*, vol. 109, no. 1–2, 2011, pp. 18–22.
3. Laptash N., Maslennikova I. Hydrofluoride decomposition of natural materials including zirconium-containing minerals. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2016, vol. 112, art. 012024.
4. Andreev A. A., D'yachenko A. N., Krajdenko R. I. Ftoroammonijnyj sposob pererabotki il'menita [Fluoro-ammonium method for processing ilmenite]. *Himicheskaya promyshlennost' segodnya* [Chemical industry today], 2007, no. 9, pp. 13–17. (In Russ.).
5. Medyankina I. S., Pasechnik L. A. Hydrofluoride processing of tailings from wet magnetic separation of titanomagnetite to obtain amorphous silicon dioxide. *ChemChemTech*, 2023, vol. 66, no. 2, pp. 70–77.
6. Medyankina I. S., Skachkov V. M., Pasechnik L. A. Kinetika gidrohimicheskogo fluorirovaniya kremnijsoderzhashchih otdodov titanomagnetitovykh rud [Kinetics of hydrochemical fluorination of silicon-containing wastes of titanomagnetite ores]. *Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physicochemical aspects of studying clusters, nanostructures and nanomaterials], 2021, No. 13, pp. 900–909. (In Russ.).
7. Zhu Z.-S., Yu X.-J., J. Qu, Jing Ya-Q., Abdelkrim Y., Yu Z.-Zh. Preforming abundant surface cobalt hydroxyl groups on low crystalline flowerlike Co₃(Si₂O₅)₂(OH)₂ for enhancing catalytic degradation performances with a critical nonradical reaction. *Appl. Catal. B.*, 2020, vol. 261, 118238.
8. Zheng Y., Wang C., Zhou S., Luo C. The self-gelation properties of calcined wollastonite powder. *Construction and Building Materials*, 2021, vol. 290, pp. 123061.
9. Medyankina I. S., Pasechnik L. A. Synthesis of wollastonite from amorphous SiO₂ obtained from technogenic waste. Mendeleev 2021: Book of abstracts XII International Conference on Chemistry for Young Scientists, Saint Petersburg, 06–10 September 2021, pp. 286.
10. Patent No. 2784195 C1 Rossijskaya Federaciya [Russian Federation], МПК В 01 J 21/08, В 01 J 23/89, В 01 J 29/035. *Fotokatalizator i sposob ego polucheniya* [Photocatalyst and method for its production]: № 2022122555 : appl. 22.08.2022 : publ. 23.11.2022 / L. A. Pasechnik, K. I. Svetlakova, I. S. Medyankina [etc.] ; applicant ISSCh UB RAS. (In Russ.).
11. Medyankina I. S., Svetlakova K. I., Pasechnik L. A. Formirovanie gidroksosilikata kobal'ta v matricе amorfного кремнезема [Formation of cobalt hydroxysilicate in an amorphous silica matrix]. *Fiziko-himicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physicochemical aspects of studying clusters, nanostructures and nanomaterials], 2022, no. 14, pp. 800–810. (In Russ.).

Информация об авторах

И. С. Медянкина — научный сотрудник;

Л. А. Пасечник — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

I. S. Medyankina — Researcher;

L. A. Pasechnik — PhD (Chemistry), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 622.7
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.030

ХИМИЧЕСКОЕ ОБОГАЩЕНИЕ НЕКОНДИЦИОННЫХ БЕРИЛЛИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

**Валентин Владимирович Меньшиков¹, Валентина Ефимовна Матясова²,
Екатерина Борисовна Солнцева³**

^{1, 2, 3}*Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии имени Б. Н. Ласкорина,
Москва, Россия*

¹*VaVIMenshikov@rosatom.ru*

Аннотация

Мировые тенденции применения бериллия при создании наукоемкой продукции диктуют необходимость создания производства бериллия в России. Предпосылкой для этого является наличие сырьевой базы и компетенций в области технологии получения металлического бериллия и продукции на его основе. Наиболее перспективны руды Малышевского месторождения (АО «Мариинский прииск») с содержанием в руде 0,12–0,14 % по BeO, утвержденных запасов которого хватит на 30–50 лет бесперебойной отработки. В результате поисковых исследований по химическому обогащению 5 % по BeO флотационному концентрату разработана принципиальная технологическая схема и получен концентрат высшего сорта с содержанием BeO более 10 %. Решение проблемы получения высококачественного концентрата позволит решить комплекс проблем в цепочке сырье — технология — получение металлического бериллия и продукции на его основе.

Ключевые слова:

бериллий, Малышевское месторождение, химическое обогащение, бериллийсодержащие концентраты

Для цитирования:

Меньшиков В. В., Матясова В. Е., Солнцева Е. Б. Химическое обогащение некондиционных бериллиевых концентратов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 168–170. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.030

Original article

CHEMICAL ENRICHMENT OF SUBSTANDARD BERYLLIUM CONCENTRATES

Valentine V. Menshikov¹, Valentina E. Matyasova², Ekaterina B. Solntseva³

^{1, 2, 3}*B. N. Laskorin Leading Research Institute of Chemical Technology “VNIIHT”, Moscow, Russia*

¹*VaVIMenshikov@rosatom.ru*

Abstract

Global trends in the use of beryllium in the creation of high-tech products dictate the need to create beryllium production in Russia. The prerequisites for this are the availability of a raw material base and competencies in the field of technology for the production of beryllium metal and products based on it. The most promising are the ores of the Malyshevsky deposit (JSC “Mariinsky Mine”), with an ore content of 0.12–0.14 % according to BeO, the approved reserves of which will last for 30–50 years of uninterrupted mining. As a result of exploratory research on the chemical enrichment of 5 % BeO flotation concentrate, a basic technological scheme was developed, and a high-grade concentrate with a BeO content of more than 10 % was obtained. Solving the problem of obtaining high-quality concentrate will solve a complex of problems in the raw material — technology — production of beryllium metal and products based on it.

Keywords:

beryllium, Malyshevskoye deposit, chemical enrichment, beryllium concentrates

For citation:

Menshikov V. V., Matyasova V. E., Solntseva E. B. Chemical enrichment of substandard beryllium concentrates // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 168–170. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.030

Введение

Национальные интересы России диктуют необходимость организации отечественного производства бериллия, так как отсутствие его приведет к зависимости от поступления бериллиевой продукции из-за рубежа. Организация такого производства потребует в первую очередь создания и расширения (с соответствующей модернизацией) горно-обогатительных предприятий на базе имеющихся месторождений руд, поиска новых промышленных месторождений, для чего необходимы весьма значительные средства.

© Меньшиков В. В., Матясова В. Е., Солнцева Е. Б., 2023

В настоящее время АО «Мариинский прииск» является единственным в России и Европе действующим предприятием по промышленной добыче бериллового концентрата. Инфраструктура Малышевской промышленной площадки и район расположения месторождения сохранены в удовлетворительном состоянии, что при соответствующем финансировании позволяет организовать работы по добыче и переработке руды в короткие сроки. В этой связи разрабатывается концепция поэтапного совершенствования технологических процессов, оборудования и дальнейшего развития производственных мощностей Малышевского месторождения.

Содержание бериллия в руде обуславливает степень извлечения его в концентраты. Богатые руды, как правило, легко обогащаются с высоким извлечением бериллиевых минералов. Однако по качеству руд отечественная сырьевая база бериллия значительно уступает зарубежной. Среднее содержание оксида бериллия в балансовых рудах составляет 0,07 %. Химическая доводка концентрата обеспечивает более высокое извлечение бериллия в товарный продукт и облегчает его дальнейшую переработку [1, 2].

Результаты

Наиболее эффективным способом вскрытия минеральных веществ является обработка химическими реагентами. Выбор метода вскрытия определяется составом и кристаллохимическими особенностями минеральных компонентов. В работе [3] исследован минеральный состав штучных проб ассоциаций берилла методом рентгенофазового анализа.

На первом этапе работ для химического травления были исследованы минеральные кислоты и их смеси. Фтороводородная и соляная кислоты подходят для травления минералов класса алюмосиликатов, фтороводородная кислота подходит для травления кварца. На основании полученных данных была разработана технологическая схема химической доводки флотоконцентрата руд Малышевского месторождения раствором фтороводородной кислоты. На сам берилл фтороводородная кислота также оказывает агрессивное воздействие. Предложенная схема может быть дополнена вторым этапом обработки концентрата для удаления нерегулярных минеральных примесей их растворением в соляной кислоте.

Следующим этапом поисковых исследований стало изучение обработки минеральных ассоциатов берилла растворами щелочей в автоклавном режиме. Полученные зависимости изменения массы исследуемых образцов показывают возможность применения щелочных реагентов при травлении флотоконцентрата.

Выводы

На основе проведенных поисковых исследований и их экспериментальной проверки в укрупненном масштабе предложена принципиальная технологическая схема химического обогащения некондиционных концентратов, а также наработана экспериментальная партия концентрата высшего сорта.

Список источников

1. Вебстер Д. Бериллий. Наука и технология / пер. с англ.; под ред. Г. Ф. Тихинского и И. И. Папирова. М.: Металлургия, 1984. 624 с.
2. Матясова В. Е. Бериллий. Технология и производство. М.: ООО «Винпресс», 2020. 319 с.
3. Ахметшин Э. А., Шагалова Ю. С. Кинетика химических реакций и выбор реагентов для обогащения кристаллосырья берилла Малышевского месторождения методом избирательного химического травления // Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. XXXV, № 6. С. 15–18.

References

1. Webster D. *Berillij. Nauka i tekhnologiya* [Beryllium. Science and technology]. Moscow, Metallurgy, 1984, 624 p. (In Russ.).
2. Matyasova V. E. *Berillij. Tekhnologiya i proizvodstvo* [Beryllium. Technology and production]. Moscow, LLC "Vinpress", 2020, 319 p. (In Russ.).
3. Akhmetshin E. A., Shagalova Yu. S. Kinetika himicheskikh reakcij i vybor reagentov dlya obogashcheniya kristallosyr'ya berilla Malyshevskogo mestorozhdeniya metodom izbiratel'nogo himicheskogo travleniya. [Kinetics of chemical reactions and the choice of reagents for the enrichment of beryl crystals from the Malyshevskoye deposit by selective chemical etching]. *Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2021, Vol. XXXV, no. 6, pp 15–18. (In Russ.).

Информация об авторах

В. В. Меньшиков — научный сотрудник;
В. Е. Матясова — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник;
Е. Б. Солнцева — начальник лаборатории.

Information about the authors

V. V. Menshikov — researcher;
V. E. Matyasova — PhD (Technical Sciences), Leading Researcher;
E. B. Solntseva — head of the laboratory.

Статья поступила в редакцию 16.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 16.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 579.695; 546.85; 502.55; 661.63
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.031

БИОДЕГРАДАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПОЛЛЮТАНТОВ ПРИ ПОМОЩИ ШТАММОВ *ASPERGILLUS NIGER*

**Антон Зуфарович Миндубаев^{1, 2}, Эдуард Викторович Бабынин³,
Салима Тахиятулловна Минзанова⁴, Любовь Геннадьевна Миронова⁵,
Елена Казимировна Бадеева⁶**

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

²«Инновационные технологии детоксикации», Казань, Россия

³Татарский научно-исследовательский институт агрохимии и почвоведения Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук», Казань, Россия

^{4, 5, 6}Институт органической и физической химии имени А. Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия

¹mindubaev-az@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8596-7805>

³edward.b67@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2285-8879>

⁴minzanova@iopc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9678-8821>

⁵mironova1963@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-1919-571X>

⁶ybadeev.61@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7305-8949>

Аннотация

На протяжении четырнадцати лет нашим коллективом ведется работа по исследованию биодegradации, в первую очередь, фосфорсодержащих соединений. Впервые в мире осуществлена биологическая детоксикация элементарного — белого и красного — фосфора. Получены культуры плесневых грибов, превращающие вещество первого класса опасности — белый фосфор — в безвредный фосфат. Это первый пример включения белого фосфора в биосферный круговорот элемента фосфора. В перспективе результаты исследований могут стать основой эффективных методов предотвращения и ликвидации загрязнений токсичными соединениями фосфора. Поэтому исследование представляет интерес для практического применения и фундаментальной науки.

Ключевые слова

биодegradация, токсичные соединения фосфора, *Aspergillus niger*

Благодарности:

работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 14-08-31091 мол_а, Фонда содействия инновациям, проект № 39113 (заявка № С1-34299) и Инвестиционно-Венчурного фонда Республики Татарстан (заявка №4277-23092021, договор № 13/71/2022).

Для цитирования:

Биодegradация промышленных поллютантов при помощи штаммов *aspergillus niger* / А. З. Миндубаев [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 171–179. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.031

Original article

THE INDUSTRIAL POLLUTANTS BIODEGRADATION OF USING *ASPERGILLUS NIGER* STRAINS

**Anton Z. Mindubaev^{1, 2}, Salima T. Minzanova³, Edward V. Babynin⁴, Lubov' G. Mironova⁵,
Elena K. Badeeva⁶**

¹Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

²Innovative Technologies of Detoxification, Kazan, Russia

³Tatar Research Institute of Agricultural Chemistry and Soil Science — Subdivision of the Federal Research Center "Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences", Kazan, Russia

^{4, 5, 6}Institute of Organic and Physical Chemistry named after A. E. Arbuzov, Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Arbuzov, Kazan, Russia

¹mindubaev-az@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8596-7805>

³edward.b67@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2285-8879>

⁴minzanova@iopc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9678-8821>

⁵mironova1963@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-1919-571X>

⁶ybadeev.61@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7305-8949>

© Миндубаев А. З., Бабынин Э. В., Минзанова С. Т., Миронова Л. Г., Бадеева Е. К., 2023

Abstract

For fourteen years our team has been working on the research of biodegradation, primarily of phosphorus-containing compounds. The world's first biological detoxification of elemental — white and red — phosphorus was carried out. We obtained mold fungi cultures, which transform a substance of the first hazard class white phosphorus into harmless phosphate. This is the first example of the inclusion of white phosphorus into the biospheric cycle of the phosphorus element. In the future, the results of the research may become the basis for effective methods of preventing and eliminating pollution by toxic phosphorus compounds. Therefore, the research is of interest both for practical application and from the point of view of fundamental science.

Keywords:

biodegradation, toxic phosphorus compounds, *Aspergillus niger*

Acknowledgments:

the work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project No. 14-08-31091 mol_a, the Innovation Promotion Fund, project No. 39113 (application No. C1-34299) and the Investment and Venture Foundation of the Republic of Tatarstan (application No. 4277-23092021, contract No. 13/71/2022).

For citation:

The industrial pollutants biodegradation of using aspergillus niger strains / A. Z. Mindubaev [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 171–179. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.031

Введение

Биодеградация занимает важное место среди методов обезвреживания токсичных загрязнений окружающей среды. В ее основе лежат происходящие в природе естественные процессы биологической детоксикации [1].

На рисунке 1 представлена схема биосинтеза ценных природных веществ — аминокислот, сахаров и липидов — из веществ первого класса опасности, основанная на реальных примерах, заимствованных из литературных источников [2–24]. Данные примеры демонстрируют возможность обезвреживания таким же способом другого вещества первого класса опасности (белого фосфора), биодеградацию которого мы исследуем.

Белый фосфор P_4 является одним из самых опасных загрязнителей окружающей среды. Хроническое отравление этим веществом приводит к глубокой инвалидности. Тем не менее он широко применяется в промышленности как одно из наиболее востребованных соединений в производстве фосфорных удобрений, лекарств, полимеров и ряда других практически значимых веществ и материалов [25].

Химические свойства белого фосфора имеют специфику. На воздухе он быстро окисляется кислородом, но в водной среде устойчив — его хранят исключительно в толще воды. Именно по этой причине особенно опасны загрязнения белым фосфором водоемов. Чрезвычайно низкая растворимость белого фосфора в воде (0,0003 г / л при 15 °С) является препятствием на пути его эффективной детоксикации. В водной среде он образует суспензию, частицы которой взаимодействуют с окислителями только поверхностью, покрываясь пассивирующей пленкой из полифосфата [26, 27]. Согласно расчетам, период полураспада частиц белого фосфора в анаэробных условиях донных отложений может достигать 10 000 лет [26]!

Сточные воды с предприятий, производящих или потребляющих белый фосфор, в англоязычной литературе даже получили отдельное наименование — «фосфорные воды» (phossy water), что свидетельствует о значении проблемы их обезвреживания. Содержание основного загрязнителя в phossy water не должно превышать двух частей на миллион [27], однако эта величина кажется исчезающе малой только на первый взгляд. Следует помнить о том, что белый фосфор относится к веществам самого высокого класса опасности.

Самые сильные загрязнения происходят в окрестностях военных полигонов США, где меры очистки не предпринимаются вообще [26]. Гидрофобность белого фосфора сочетается с высокой липофильностью. Это свойство делает его еще более опасным, поскольку белый фосфор легко накапливается в жировой ткани, богатых жиром органах и кожных покровах. Особенно страдают от загрязнения данным веществом водоплавающие птицы, поскольку белый фосфор проникает в их организм из водной среды во время кормежки. Кроме того, водоплавающие птицы накапливают в организме много жира. В организм хищных птиц белый фосфор также проникает с пищей и зачастую накапливается в летальных концентрациях. Также белый фосфор обнаружен в организме пресноводных рыб [26].

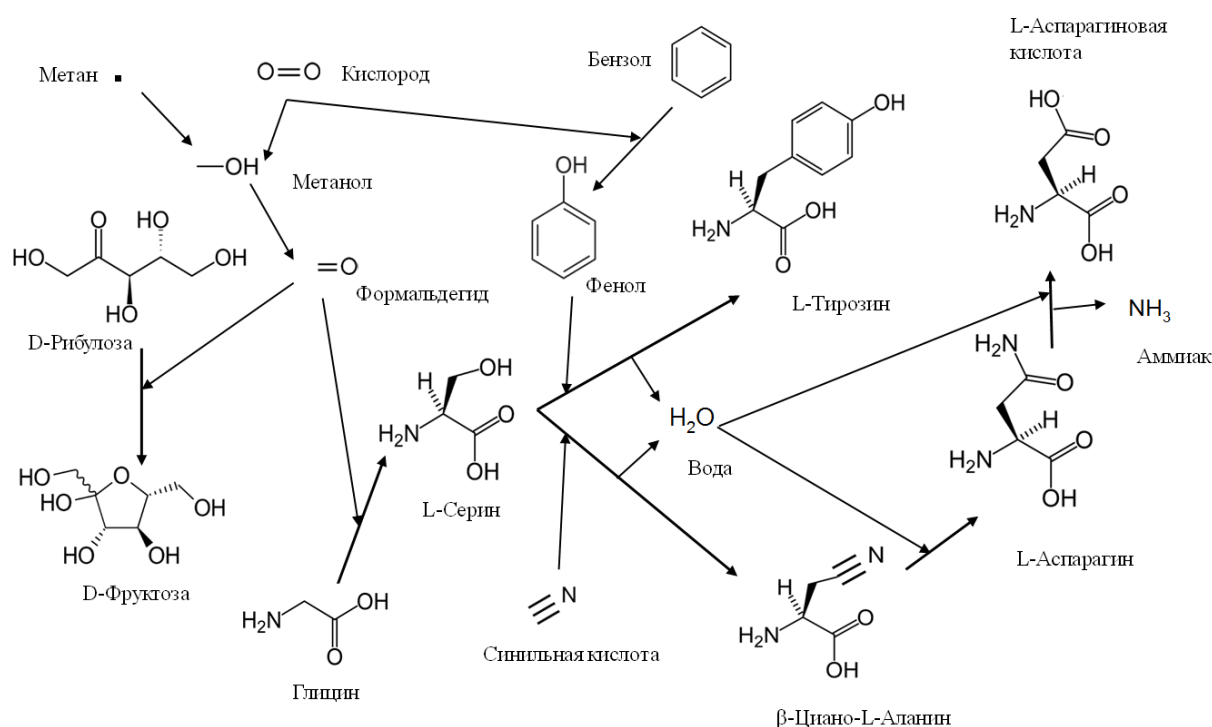


Рис. 1. Бактерии метанотрофы *Methylococcus capsulatus* (Bath) способны окислять метан в метанол [2] кислородом воздуха [3], а дальнейшее его превращение во фруктозу (предшественник глюкозы, важнейший источник углерода [4]) осуществляют гипертермофильные археи *Pyrococcus horikoshii* OT3 (у метилотрофных дрожжей *Candida boidinii* путь отличается — они присоединяют формальдегид к D-ксилозу с образованием двух трехуглеродных сахаров, которые далее могут превращаться в глицерин, компонент жиров). Образование серина из метанола производится облигатными метилотрофными бактериями (например, *Methylomonas aminofaciens*) [5, 6]. Фенол из бензола образуется при помощи кислорода — пероксигеназой гриба полевика цилиндрического (*Agrocybe aegerita*) [7], тирозин из фенола — обратной реакцией, катализируемой тирозиназой кишечной бактерии *Citrobacter freundii* [8], β-цианоаланин из цианида — культурами фиолетовых хромобактерий *Chromobacterium violaceum* [9], аспарагин и аспарагиновая кислота из β-цианоаланина — высшими растениями, такими как ячмень обыкновенный *Hordeum vulgare* [10]. На схеме не показано, но растения (например, резуховидка Таля *Arabidopsis thaliana*) и микроорганизмы (гемофильная палочка *Haemophilus influenzae*) [11] способны аналогичным образом утилизировать сероводород, включая его в состав аминокислоты цистеин. Чрезвычайно токсичный селеноводород бактерии кишечные палочки (*Escherichia coli*) присоединяют к серину с образованием селеноцистеина — аминокислоты, входящей в активные центры ряда ферментов [12]. Еще более токсичный теллуридоводород ряд грибов в условиях дефицита серы превращают в теллурицистеин — аминокислоту, придающую уникальные свойства ряду белков [13, 14]. Возможность аналогичного включения в состав аминокислот (например, гипотетического полоноцистеина) и белков самого тяжелого халькогена (исключительно токсичного, радиоактивного полония) в настоящее время дискутируется [15]. Бактерии, растения и грибы из индола и серина синтезируют триптофан [16]. Стрептомицет беловатый *Streptomyces albulus* PD-1 аналогичным образом утилизирует аммиак с образованием полидиаминопропионовой кислоты [17]. Диаминопропионовая кислота может образоваться и в результате присоединения к серину чрезвычайно токсичного азида: промежуточным метаболитом является β-азидоаланин [18], далее азидная группа восстанавливается до аминогруппы и молекулярного азота цитохромом P450 [19]. Исходный глицерин на схеме может образоваться в результате биodeградации гербицида глифосата бактерией синегнойной палочкой *Pseudomonas aeruginosa* [20]. Глицерин и ряд аминокислот могут образовываться и из других ксенобиотиков, таких как акролеин [21, 22], лекарственные препараты [23, 24]. Рисунок и подпись к нему А. З. Миндубаева

Необходимо вспомнить тяжелейшую экологическую ситуацию на обанкротившемся химическом заводе «Фосфор» в городе Шымкенте (бывший Чимкент, Казахстан), территория которого окружена шламовыми озерами площадью в 30 га, содержащими более 500 тыс. т фосфорного шлама! Кроме того, фосфор содержится в донном песке реки Бадам, протекающей по территории предприятия. Эту местность уже прозвали казахским Чернобылем. Здесь неоднократно происходили несчастные случаи отравлений и ожогов. На территории Российской Федерации наиболее загрязненными белым фосфором территориями являются 30 га на территории обанкротившегося предприятия ОАО «Фосфор» (город Тольятти, Самарская область); шламонакопители общей площадью 145 га ПАО «Новочебоксарский Химпром» (145 га); шламонакопитель «Белое море» (26 га, 4 млн т химических отходов), ВОАО «Волгоградский Химпром»; огромный шламонакопитель (92 га, 7 млн т химических отходов) ООО «Химпром Технологии» (город Дзержинск, Нижегородская область). Следует иметь в виду, что все источники загрязнений белым фосфором в России соединены общей водной артерией — рекой Волга. Следовательно, в случае техногенных аварий и катастроф, связанных с белым фосфором, создается прямая угроза экологической обстановке во всем Поволжье [28].

Результаты

Более восьми лет назад, в октябре 2014 г., нами выделена экстремотолерантная культура гриба черного аспергилла, превращающая токсичные соединения фосфора в фосфат, который может служить подкормкой для растений [28]. Мы впервые в мире наблюдали биодеградацию аллотропных модификаций элементного фосфора, не только белого, но и красного (рис. 2).

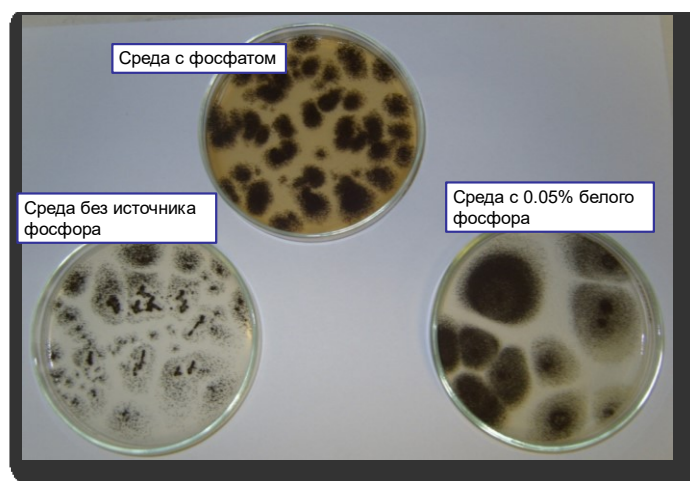


Рис. 2. Колонии чёрных аспергиллов в среде, содержащей 0,05 % белого фосфора. Эта концентрация соответствует 250 ПДК! Место съемки: виварий микробиологической лаборатории ИОФХ. Снимок на цифровой фотоаппарат Samsung, 13 10 2014 г.

При воздействии белого фосфора наблюдается резкое изменение морфологии (таблица) и протеома исследуемых грибов, позволяющее им более эффективно защищаться от токсического воздействия, существовать в загрязненной среде и превращать токсичные загрязнители в компоненты фосфорных удобрений [29].

Результаты проверки на нормальность по критерию Д'Агостино — Пирсона величин толщины клеточной стенки и размера митохондрий у *A. niger* в присутствии белого фосфора (опыт) и в контроле

<i>A. niger</i> AM1	Толщина клеточной стенки		Диаметр митохондрий	
	K2-значение	P-значение	K2-значение	P-значение
Опыт	1,21	0,1812	1,614	0,4461
Контроль	2,491	0,2877	4,464	0,1073

Происхождение штамма *Aspergillus niger*, выделенного из емкости с кусковым белым фосфором, воспроизведена с построением филогенетического дерева. Для сравнения использовались штаммы *A. niger*, выделенные в разных странах мира и представленные в базе *National Center for Biotechnology Information* (NCBI). Результат сравнения свидетельствует о следующем. В наибольшем родстве со штаммом AM1 состоят два штамма черного аспергилла из почвы с соевых полей в районе Нанкина (Китай), которые способны к растворению малорастворимых в воде почвенных фосфатных минералов при помощи органических кислот, которые они продуцируют. Указанные штаммы выделены из ризосферы растений сои (*Glycine max*) и, по всей видимости, повышают эффективность снабжения растений фосфором, вступая с ними в симбиотические отношения. Они имеют высокий процент сходства по гену ITS с объектом нашего исследования — *A. niger* AM1.

Роль контролей выполняют внешние группы — штаммы других видов: аспергилл атласный *A. bombycis* и аспергилл дымящийся *A. fumigatus*. Штаммы из одного кластера, состоящие в близком родстве друг с другом, должны быть сходны по характеристикам. Филогенетический анализ позволяет приблизительно оценивать потенциальную токсичность, патогенность и аллергенность штаммов, а также ряд параметров, интересных для биотехнологов.

Таким образом, AM1 относится к кластеру штаммов, распространенному в Южной Азии и адаптированному к существованию в условиях нехватки биодоступного фосфора. Китай производит свыше 70 % белого фосфора в мире, поэтому вещество (а с ним и споры микроорганизмов) могли быть импортированы в Россию из этой страны.

Для того чтобы подтвердить родство с известными соллюбилизаторами фосфатов, мы исследовали способность *Aspergillus niger* AM1 метаболизировать ортофосфат кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — наиболее распространенную форму фосфора в природе, но при этом малодоступную для живых организмов из-за практической нерастворимости в воде. Оказалось, что штамм потребляет нерастворимый фосфат так же легко, как растворимые фосфаты, входящие в состав культуральных сред, то есть действительно является соллюбилизатором фосфата, как следует из теоретических результатов анализа базы NCBI.

Интересно, что в декабре 2016 г. мы получили дочерний штамм гриба *A. niger* AM2, еще более адаптированный к росту в среде с белым фосфором. Утолщенная клеточная стенка и увеличенные митохондрии у него наблюдаются и в контроле, в отсутствие этого токсичного вещества [29].

Для фосфорных соединений велики перспективы биодеградация по причине того, что опасность фосфатов для окружающей среды существенно ниже, чем восстановленных соединений фосфора. Элемент фосфор в виде простых веществ и восстановленных соединений является опаснейшим загрязнителем окружающей среды, поскольку эти вещества сильно ядовиты, а некоторые к тому же огнеопасны. Однако живые клетки всегда накапливают окисленную форму фосфора — фосфат — в составе самых разнообразных органических и неорганических молекул. Если доля фосфора в земной коре составляет 0.12 %, то в биомассе живых организмов концентрация этого элемента составляет уже 3 %, то есть в 25 раз выше! Для фосфорорганических соединений биодеградация уже применяется [30]. Но для элементного (белого и красного) фосфора она стала известна только из наших работ.

Нами создано ООО «Интехтокс», которое вошло в реестр участников проекта «Сколково» (рис. 3). В нем ведутся прикладные научные исследования по созданию биопрепаратов, способных очищать почвы и сточные воды от фосфорсодержащих загрязнителей. В январе 2023 г. наше ООО отмечает круглую дату — пятилетний юбилей. В настоящее время мы исследуем биодеградацию при помощи AM1 и AM2 веществ, не содержащих фосфор (нефтей и нефтепродуктов, древесины и продуктов ее переработки). Также планируем изучать переработку полимерных материалов данными штаммами, извлечение редких элементов из минералов.



Рис. 3. Логотип ООО «Интехтокс»

Впоследствии мы предполагаем внедрить технологию на шламонакопителях ПАО «Новочебоксарский Химпром», ВОАО «Волгоградский Химпром», «Камтэкс Химпром» (город Пермь, Россия), ООО «Химпром Технология» (город Дзержинск), Химическом арсенале (поселок Марадыково, Кировская область).

Нашей разработкой уже заинтересовались партнеры из Самарского политеха (СамГТУ), планирующие ликвидацию очагов загрязнения желтым фосфором территории бывшего ОАО «Фосфор» в рамках Стратегии социально-экономического развития Самарской области до 2030 года.

Выводы

С одной стороны, проводимые исследования могут лечь в основу методов очистки природных сред, загрязненных веществами даже первого класса опасности. То есть прикладной аспект работы очевиден. С другой стороны, исследования интересны с позиций фундаментальной науки, поскольку впервые установлена способность живых организмов использовать простое вещество — белый фосфор — в качестве источника биогенного элемента фосфора, а также осуществлено включение элементного фосфора в природный круговорот фосфора. Соответственно, есть возможность исследовать еще не описанные метаболические пути.

Очень интересным объектом исследований стали штаммы черного аспергилла, способные к биоразложению широкого спектра продуктов, в первую очередь элементного фосфора и фосфорных соединений. По мере изучения открываются все новые потенциальные сферы применения этих штаммов.

Список источников

1. Meckenstock R. U., Elsner M., Griebler C., Lueders T., Stumpp C., Aamand J., Agathos S.N., Albrechtsen H.-J., Bastiaens L., Bjerg P.L., Boon N., Dejonghe W., Huang W. E., Schmidt S. I., Smolders E., Sørensen S. R., Springael D., van Breukelen B. M. Biodegradation: updating the concepts of control for microbial cleanup in contaminated aquifers // *Environmental Science & Technology*. 2015. Vol. 49. Issue 12. P.7073–7081. doi:10.1021/acs.est.5b00715
2. Sirajuddin S., Rosenzweig A. C. Enzymatic Oxidation of Methane // *Biochemistry*. 2015. Vol. 54, No. 14. P. 2283–2294. doi:10.1021/acs.biochem.5b00198
3. Valentine J. S., Greenberg A., Foote C. S., Liebman J. F. Active Oxygen in Biochemistry // Springer. 1995. 463 p.
4. Kovalevsky A. Y., Hanson L., Fisher S. Z., Mustyakimov M., Mason S.A., Forsyth V. T., Blakeley M. P., Keen D. A., Wagner T., Carrell H. L., Katz A. K., Glusker J. P., Langan P. Metal Ion Roles and the Movement of Hydrogen during Reaction Catalyzed by D-Xylose Isomerase: A Joint X-Ray and Neutron Diffraction Study // *Structure*. 2010. Vol. 18, No. 6. P. 688–699. doi:10.1016/j.str.2010.03.011
5. Yurimoto H., Kato N., Sakai Y. Assimilation, Dissimilation, and Detoxification of Formaldehyde, a Central Metabolic Intermediate of Methylophilic Metabolism // *The Chemical Record*. 2005. Vol. 5, No. 6. P. 367–375. doi:10.1002/tcr.20056
6. Koga Y., Morii H. Biosynthesis of Ether-Type Polar Lipids in Archaea and Evolutionary Considerations // *Microbiology and Molecular Biology Reviews*. 2007. Vol. 71, No. 1. P. 97–120. doi:10.1128/MMBR.00033-06
7. Karich A., Kluge M., Ullrich R., Hofrichter M. Benzene oxygenation and oxidation by the peroxygenase of *Agrocybe aegerita* // *AMB Express*. 2013. Vol. 3 (1), No. 5. P. 1–8. doi:10.1186/2191-0855-3-5
8. Fuganti C., Ghiringhelli D., Giangrasso D., Grasselli P. Stereochemical course of the enzymic synthesis of L-tyrosine from phenol and L-serine catalysed by tyrosine phenol lyase from *Escherichia intermedia* // *J.Chem. Soc. Chem. Commun*. 1974. No. 18. P. 726–727. doi:10.1039/C39740000726
9. Brysk M. M., Corpe W. A., Hanks L. V. β -Cyanoalanine Formation by *Chromobacterium violaceum* // *J Bacteriol*. 1969. Vol. 97, No. 1. P. 322–327. doi:10.1128/jb.97.1.322-327.1969
10. Machingura M., Salomon E., Jez J. M., Ebbs S. D. The β -cyanoalanine synthase pathway: beyond cyanide detoxification // *Plant, Cell and Environment*. 2016. Vol. 39, No. 10. P. 2329–2341. doi:10.1111/pce.12755
11. Jez J. M., Dey S. The cysteine regulatory complex from plants and microbes: what was old is new again // *Current Opinion in Structural Biology*. 2013. Vol. 23, No. 2. P. 302–310. doi:10.1016/j.sbi.2013.02.011
12. Turanov A. A., Xu X.-M., Carlson B. A., Yoo M.-H., Gladyshev V. N., Hatfield D. L. Biosynthesis of Selenocysteine, the 21st Amino Acid in the Genetic Code, and a Novel Pathway for Cysteine Biosynthesis // *Adv. Nutr*. 2011. Vol. 2. P. 122–128. doi:10.3945/an.110.000265
13. Ba L. A., Döring M., Jamier V., Jacob C. Tellurium: an element with great biological potency and potential // *Org. Biomol. Chem*. 2010. Vol. 8, No. 19. P. 4203–4216. doi:10.1039/c0Ob00086h
14. Liu X., Silks L. A., Liu C., Ollivault-Shiflett M., Huang X., Li J., Luo G., Hou Y.-M., Liu J., Shen J. Incorporation of Tellurocysteine into Glutathione Transferase Generates High Glutathione Peroxidase Efficiency // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2009. Vol. 48, No. 11. P. 2020–2023. doi:10.1002/anie.200805365

15. Cherrier J., Burnett W. C., LaRock P. A. Uptake of polonium and sulfur by bacteria // *Geomicrobiology Journal*. 1995. Vol. 13, No.2. P. 103–115. doi:10.1080/01490459509378009
16. Buller A. R., van Roye P., Murciano-Calles J., Arnold F.H. Tryptophan Synthase Uses an Atypical Mechanism to Achieve Substrate Specificity // *Biochemistry*. 2016. Vol. 55. P. 7043–7046. doi:10.1021/acs.biochem.6b01127
17. Xu Z., Sun Z., Li S., Xu Z., Cao C., Xu Z., Feng X., Xu H. Systematic unravelling of the biosynthesis of poly (L-diaminopropionic acid) in *Streptomyces albulus* PD-1 // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5, No. 17400. P. 1–10. doi:10.1038/srep17400
18. Sadiq M. F., Owais W. M. Mutagenicity of sodium azide and its metabolite azidoalanine in *Drosophila melanogaster* // *Mutation Research*. 2000. Vol. 469, No. 2. P. 253–257. doi:10.1016/S1383-5718(00)00079-6
19. O'Connor L. J., Mistry I. N., Collins S. L., Folkes L. K., Brown G., Conway S. J., Hammond E. M. CYP450 Enzymes Effect Oxygen-Dependent Reduction of Azide- Based Fluorogenic Dyes // *ACS Cent. Sci.* 2017. Vol. 3, No. 1. P. 20–30. doi:10.1021/acscentsci.6b00276
20. Willsey G. G., Wargo M. J. Sarcosine Catabolism in *Pseudomonas aeruginosa* Is Transcriptionally Regulated by SouR // *J Bacteriol.* 2016. Vol. 198, No. 2. P. 301–310. doi:10.1128/JB.00739-15
21. Faroon O., Roney N., Taylor J., Ashizawa A., Lumkin M. H., Plewak D. Acrolein health effects // *Toxicology and industrial health*. 2008. Vol. 24, No. 7. P. 447–490. doi:10.1177/0748233708094188
22. Nordone A. J., Dotson T. A., Kovacs M. F., Doane R., Biever R. C. Metabolism of [¹⁴C] acrolein (magnacide h® herbicide): nature and magnitude of residues in freshwater fish and shellfish // *Environmental Toxicology and Chemistry*. 1998. Vol. 17, No. 2. P. 276–281. doi:10.1002/etc.5620170220
23. Nagasawa T., Yamada H. Enzymatic Transformations of 3-Chloroalanine into Useful Amino Acids // *Applied Biochemistry and Biotechnology*. 1986. Vol. 13, No. 2. P. 147–165. doi:10.1007/BF02798908
24. Wang Y., Liu A. Carbon-fluorine bond cleavage mediated by metalloenzymes // *Chem. Soc. Rev.* 2020. Vol. 49, No. 14. P. 4906–4925. doi:10.1039/C9CS00740G
25. Geeson M. B., Cummins C. C. Let's Make White Phosphorus Obsolete // *ACS Cent. Sci.* 2020. Vol. 6, No. 6. P. 848–860. doi:10.1021/acscentsci.0c00332
26. Walsh M. E., Collins C. M., Racine C. Persistence of White Phosphorus Particles in Sediment // *Cold Regions Research and Engineering Lab Hanover NH*. 1995. 51 p.
27. Barber J. C. Processes for the disposal and recovery of phosphy water // *United States Patent 5549878*, 1996.
28. Mindubaev A. Z., Babynin E. V., Bedeeva E. K., Minzanova S. T., Mironova L. G., Akosah Y. A. Biological Degradation of Yellow (White) Phosphorus, a Compound of First Class Hazard // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2021. Vol. 66, No. 8. P. 1239–1244. doi:10.1134/S0036023621080155
29. Mindubaev A. Z., Kuznetsova S. V., Evtyugin V. G., Daminova A. G., Grigoryeva T. V., Romanova Y. D., Romanova V. A., Babaev V. M., Buzyurova D. N., Babynin E. V., Badeeva E. K., Minzanova S. T., Mironova L. G. Effect of White Phosphorus on the Survival, Cellular Morphology, and Proteome of *Aspergillus niger* // *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2020. Vol. 56, No. 2. P. 194–201. doi:10.1134/S0003683820020118
30. Singh B. K., Walker A. Microbial degradation of organophosphorus compounds // *FEMS Microbiology Reviews*. 2006. Vol. 30, No. 3. P. 428–471. doi:10.1111/j.1574-6976.2006.00018.x

References

1. Meckenstock R. U., Elsner M., Griebler C., Lueders T., Stumpp C., Aamand J., Agathos S. N., Albrechtsen H.-J., Bastiaens L., Bjerg P.L., Boon N., Dejonghe W., Huang W. E., Schmidt S. I., Smolders E., Sørensen S. R., Springael D., van Breukelen B. M. Biodegradation: updating the concepts of control for microbial cleanup in contaminated aquifers. *Environmental Science & Technology*, 2015, Vol. 49, Issue 12, pp. 7073–7081. doi:10.1021/acs.est.5b00715
2. Sirajuddin S., Rosenzweig A. C. Enzymatic Oxidation of Methane. *Biochemistry*, 2015, Vol. 54, No. 14, pp. 2283–2294. doi:10.1021/acs.biochem.5b00198
3. Valentine J. S., Greenberg A., Foote C. S., Liebman J. F. Active Oxygen in Biochemistry. Springer, 1995, 463 p.
4. Kovalevsky A. Y., Hanson L., Fisher S. Z., Mustyakimov M., Mason S. A., Forsyth V. T., Blakeley M. P., Keen D. A., Wagner T., Carrell H. L., Katz A. K., Glusker J. P., Langan P. Metal Ion Roles and the Movement of Hydrogen during Reaction Catalyzed by D-Xylose Isomerase: A Joint X-Ray and Neutron Diffraction Study. *Structure*, 2010, Vol. 18, No. 6, pp. 688–699. doi:10.1016/j.str.2010.03.011
5. Yurimoto H., Kato N., Sakai Y. Assimilation, Dissimilation, and Detoxification of Formaldehyde, a Central Metabolic Intermediate of Methylophilic Metabolism. *The Chemical Record*, 2005, Vol. 5, No. 6, pp. 367–375. doi:10.1002/tcr.20056
6. Koga Y., Morii H. Biosynthesis of Ether-Type Polar Lipids in Archaea and Evolutionary Considerations. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 2007, Vol. 71, No. 1, pp. 97–120. doi:10.1128/MMBR.00033-06

7. Karich A., Kluge M., Ullrich R., Hofrichter M. Benzene oxygenation and oxidation by the peroxygenase of *Agrocybe aegerita*. *AMB Express*, 2013, Vol. 3 (1), No. 5, pp. 1–8. doi:10.1186/2191-0855-3-5
8. Fuganti C., Ghiringhelli D., Giangrasso D., Grasselli P. Stereochemical course of the enzymic synthesis of L-tyrosine from phenol and L-serine catalysed by tyrosine phenol lyase from *Escherichia intermedia*. *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, 1974, No. 18, pp. 726–727. doi:10.1039/C39740000726
9. Brysk M. M., Corpe W. A., Hanks L. V. β -Cyanoalanine Formation by *Chromobacterium violaceum*. *J. Bacteriol.*, 1969, Vol. 97, No. 1, pp. 322–327. doi:10.1128/jb.97.1.322-327.1969
10. Machingura M., Salomon E., Jez J. M., Ebbs S. D. The β -cyanoalanine synthase pathway: beyond cyanide detoxification. *Plant, Cell and Environment*, 2016, Vol. 39, No. 10, pp. 2329–2341. doi:10.1111/pce.12755
11. Jez J. M., Dey S. The cysteine regulatory complex from plants and microbes: what was old is new again. *Current Opinion in Structural Biology*, 2013, Vol. 23, No. 2, pp. 302–310. doi:10.1016/j.sbi.2013.02.011
12. Turanov A. A., Xu X.-M., Carlson B. A., Yoo M.-H., Gladyshev V. N., Hatfield D. L. Biosynthesis of Selenocysteine, the 21st Amino Acid in the Genetic Code, and a Novel Pathway for Cysteine Biosynthesis. *Adv. Nutr.*, 2011, Vol. 2, pp. 122–128. doi:10.3945/an.110.000265
13. Ba L. A., Döring M., Jamier V., Jacob C. Tellurium: an element with great biological potency and potential. *Org. Biomol. Chem.*, 2010, Vol. 8, No. 19, pp. 4203–4216. doi:10.1039/c0Ob00086h
14. Liu X., Silks L. A., Liu C., Ollivault-Shiflett M., Huang X., Li J., Luo G., Hou Y.-M., Liu J., Shen J. Incorporation of Tellurocysteine into Glutathione Transferase Generates High Glutathione Peroxidase Efficiency. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, Vol. 48, No. 11, pp. 2020–2023. doi:10.1002/anie.200805365
15. Cherrier J., Burnett W. C., LaRock P. A. Uptake of polonium and sulfur by bacteria. *Geomicrobiology Journal*, 1995, Vol. 13, No. 2, pp. 103–115. doi:10.1080/01490459509378009
16. Buller A. R., van Roye P., Murciano-Calles J., Arnold F. H. Tryptophan Synthase Uses an Atypical Mechanism to Achieve Substrate Specificity. *Biochemistry*, 2016, Vol. 55, pp. 7043–7046. doi:10.1021/acs.biochem.6b01127
17. Xu Z., Sun Z., Li S., Xu Z., Cao C., Xu Z., Feng X., Xu H. Systematic unravelling of the biosynthesis of poly (L-diaminopropionic acid) in *Streptomyces albulus* PD-1. *Sci. Rep.*, 2015, Vol. 5, No. 17400, pp. 1–10. doi:10.1038/srep17400
18. Sadiq M. F., Owais W. M. Mutagenicity of sodium azide and its metabolite azidoalanine in *Drosophila melanogaster*. *Mutation Research*, 2000, Vol. 469, No. 2, pp. 253–257. doi:10.1016/S1383-5718(00)00079-6
19. O'Connor L. J., Mistry I. N., Collins S. L., Folkes L. K., Brown G., Conway S. J., Hammond E. M. CYP450 Enzymes Effect Oxygen-Dependent Reduction of Azide- Based Fluorogenic Dyes. *ACS Cent. Sci.*, 2017, Vol. 3, No. 1, pp. 20–30. doi:10.1021/acscentsci.6b00276
20. Willsey G. G., Wargo M. J. Sarcosine Catabolism in *Pseudomonas aeruginosa* Is Transcriptionally Regulated by SouR. *J. Bacteriol.*, 2016, Vol. 198, No. 2, pp.301–310. doi:10.1128/JB.00739-15
21. Faroon O., Roney N., Taylor J., Ashizawa A., Lumkin M. H., Plewak D. Acrolein health effects. *Toxicology and industrial health*, 2008, Vol. 24, No. 7, pp. 447–490. doi:10.1177/0748233708094188
22. Nordone A. J., Dotson T. A., Kovacs M. F., Doane R., Biever R. C. Metabolism of [¹⁴C] acrolein (magnacide h® herbicide): nature and magnitude of residues in freshwater fish and shellfish. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998, Vol. 17, No. 2, pp. 276–281. doi:10.1002/etc.5620170220
23. Nagasawa T., Yamada H. Enzymatic Transformations of 3-Chloroalanine into Useful Amino Acids. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1986, Vol 13, No. 2, pp. 147–165. doi:10.1007/BF02798908
24. Wang Y., Liu A. Carbon–fluorine bond cleavage mediated by metalloenzymes. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, Vol. 49, No. 14, pp. 4906–4925. doi:10.1039/C9CS00740G
25. Geeson M. B., Cummins C. C. Let's Make White Phosphorus Obsolete. *ACS Cent. Sci.*, 2020. Vol. 6, No. 6, pp. 848–860. doi:10.1021/acscentsci.0c00332
26. Walsh M. E., Collins C. M., Racine C. Persistence of White Phosphorus Particles in Sediment. *Cold Regions Research and Engineering Lab Hanover NH*, 1995, 51 p.
27. Barber J. C. Processes for the disposal and recovery of phosphy water. United States Patent 5549878, 1996.
28. Mindubaev A. Z., Babynin E. V., Bedeeva E. K., Minzanova S. T., Mironova L. G., Akosah Y. A. Biological Degradation of Yellow (White) Phosphorus, a Compound of First Class Hazard. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, Vol. 66, no. 8, pp. 1239–1244. doi: 10.1134/S0036023621080155
29. Mindubaev A. Z., Kuznetsova S. V., Evtyugin V. G., Daminova A. G., Grigoryeva T. V., Romanova Y. D., Romanova V. A., Babaev V. M., Buzyurova D. N., Babynin E. V., Badeeva E. K., Minzanova S. T., Mironova L. G. Effect of White Phosphorus on the Survival, Cellular Morphology, and Proteome of *Aspergillus niger*. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2020, Vol. 56, No. 2, pp. 194–201. doi:10.1134/S0003683820020118
30. Singh B. K., Walker A. Microbial degradation of organophosphorus compounds. *FEMS Microbiology Reviews*, 2006, Vol. 30, no. 3, pp. 428–471. doi:10.1111/j.1574-6976.2006.00018.x

Информация об авторах

А. З. Миндубаев — кандидат химических наук, магистрант, генеральный директор общества с ограниченной ответственностью «Инновационные технологии детоксикации»;

Э. В. Бабынин — кандидат биологических наук, доцент;

С. Т. Минзанова — кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник;

Л. Г. Миронова — инженер-исследователь;

Е. К. Бадеева — кандидат химических наук, научный сотрудник.

Information about the authors

A. Z. Mindubaev — Ph.D. in Chemistry, undergraduate, general director of the Limited liability company Innovative technologies of detoxification;

E. V. Babynin — Ph.D. in Biology, associate professor;

S. T. Minzanova — Ph.D. in Technology, associate professor;

L. G. Mironova — research-engineer;

E. K. Badeeva — Ph.D. in Chemistry, researcher.

Статья поступила в редакцию 21.11.2022; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 21.11.2022; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 66.061.35:546.82:546.882
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.032

ИЗУЧЕНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ТИТАНА И НИОБИЯ ИЗ СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИНАРНЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ

**Наталья Владимировна Мудрук¹, Инна Владимировна Зиновьева²,
Полина Алексеевна Лодыгина³, Юлия Алексеевна Заходяева⁴, Андрей Алексеевич Вошкин⁵,
Анатолий Иванович Николаев⁶, Светлана Витальевна Дрогобужская⁷**

^{1, 3, 6, 7}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
^{2, 4, 5}Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

¹n.mudruk@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1280-5554>

²iz@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2428-4621>

³p.lodygina@ksc.ru

⁴yz@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5719-2061>

⁵voshkin@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7453-9477>

⁶a.nikolaev@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9457-7761>

⁷s.drogobuzhskaja@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1699-7584>

Аннотация

Изучена экстракция титана и ниобия из серноокислых растворов, полученных при переработке перовскитового концентрата. Получены данные по распределению элементов при экстракции с использованием ряда бинарных экстрагентов. Показана возможность разделения близких по свойствам титана и ниобия из серноокислых растворов при использовании некоторых бинарных экстрагентов.

Ключевые слова:

титан, ниобий, экстракция, бинарные экстрагенты, перовскит, комплексная переработка

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук № FMEZ-2022-0015.

Для цитирования:

Изучение экстракции титана и ниобия из серноокислых растворов с использованием бинарных экстрагентов / Н. В. Мудрук [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 180–187. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.032

Original article

A STUDY ON SOLVENT EXTRACTION OF TITANIUM AND NIOBIUM USING BINARY EXTRACTANTS

**Natalia V. Mudruk¹, Inna V. Zinov'eva², Polina A. Lodygina³, Yulia A. Zakhodyaeva⁴,
Andrey A. Voshkin⁵, Anatoliy I. Nikolaev⁶, Svetlana V. Drogobuzhskaya⁷**

^{1, 3, 6, 7}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

^{2, 4, 5}Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

¹n.mudruk@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1280-5554>

²iz@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2428-4621>

³p.lodygina@ksc.ru

⁴yz@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5719-2061>

⁵voshkin@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7453-9477>

⁶a.nikolaev@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9457-7761>

⁷s.drogobuzhskaja@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1699-7584>

Abstract

The extraction of titanium and niobium from sulfuric acid solutions obtained after the perovskite concentrate processing has been studied. Extraction has been performed using a number of binary extractants, and distribution data have been estimated. The possibility of separation of titanium and niobium from sulfuric acid solutions has been demonstrated.

Keywords:

titanium, niobium, extraction, binary extractants, perovskite, complex processing

Acknowledgments:

the article was made with the support of the federal budget on the topic of the state assignment for Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” No FMEZ-2022-0015.

For citation:

A study on solvent extraction of titanium and niobium using binary extractants / N. V. Mudruk [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 180–187. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.032

Введение

Из числа многих методов, применяемых для извлечения и разделения редких элементов, экстракция имеет наибольшее значение в создании технологических схем, эффективных по техническим и экономическим показателям. Помимо прочего экстракционный способ позволяет упростить выделение соединений из сложных по составу растворов, что особенно актуально при переработке нетрадиционного титанового сырья. Экстракция также эффективна при необходимости получать высокочистые соединения и не требует дополнительного оборудования для стадии очистки [1].

Для разработки экстракционных способов получения титана, тантала и ниобия чрезвычайно важно понимание поведения этих элементов в растворах. Тантал и ниобий имеют очень близкие радиусы атомов и ионов, поэтому различия в их химических свойствах невелики, но все же существуют. Ниобий химически более активен, легко восстанавливается в водных растворах, у тантала же эти свойства менее выражены. Существующие различия (большая химическая инертность тантала по сравнению с ниобием) объясняются структурой электронных оболочек. Разница между атомными радиусами ниобия и титана и ионными радиусами Ti^{4+} и Nb^{5+} также очень мала, что обуславливает схожее поведение этих трех элементов в растворах [2]. Химия титана даже в разбавленных растворах оказывается связанной с процессами полимеризации [3]. В растворах титан может находиться в форме простых и комплексных ионов, а также в коллоидно-дисперсном состоянии. Превалирование той или иной формы зависит от условий получения и хранения раствора, его концентрации, содержания примесей и других факторов. В технологии получения соединений титана, тантала и ниобия на первой стадии, как правило, невозможно добиться разделения этих элементов вследствие сильного сходства их химических свойств.

В общемировой практике разделение тантала и ниобия проводят из фторидных растворов этих элементов. Растворимость ниобия, тантала и титана во фторидных растворах значительно выше, чем в растворах других кислот, при этом сами элементы менее склонны к полимеризации. Фторидные растворы устойчивы в широком интервале концентраций металлов и лигандов [1].

Ниобий и тантал в кислых фторидных растворах легко образуют одноосновные кислоты HMF_6 , извлекаемые по гидратно-сольватному механизму нейтральными кислородсодержащими экстрагентами [4, 5]. Именно во фторидных растворах проявляются различия в их свойствах и наиболее легко реализуются условия их разделения методами жидкостной экстракции, большую роль при этом играет концентрация свободной фтороводородной кислоты в технологическом растворе. На рис. 1 приведены зависимости коэффициентов распределения тантала и ниобия в интервале концентраций фтороводородной кислоты в растворе от 2 до 16 М при экстракции трибутилфосфатом (ТБФ) [1].

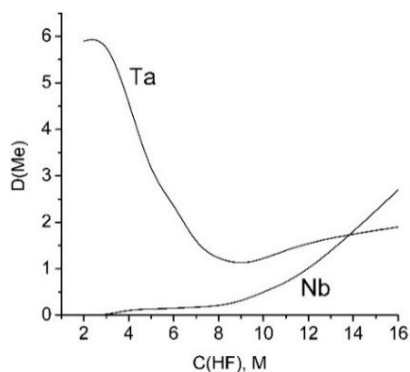


Рис. 1. Зависимости коэффициентов распределения (D) тантала и ниобия от содержания HF

В области концентраций HF до 8 М разделение двух элементов может быть достаточно легко реализуемо. Кроме того, во фторидных растворах растворимость тория и урана — частых спутников редких металлов в сырье — минимальна, и они могут быть отделены в виде фторидного кека [4].

Вследствие всех преимуществ экстракции тантала и ниобия из фторидных растворов данный способ получил очень широкое распространение в технологии переработки традиционного ниобо-танталового сырья — колумбито-танталитов, пирохлора [6–9]. Традиционное сырье для получения тантала и ниобия характеризуется малым набором примесей и высоким содержанием целевых компонентов [10, 11]. Это справедливо и для традиционных титановых концентратов, где содержание титана может достигать > 90 % по TiO₂, а спектр примесных элементов крайне мал. Отличия составов традиционного и нетрадиционного титанового сырья (табл. 1) обуславливают необходимость принципиально различных подходов к их переработке. Наличие большого количества дополнительных компонентов и примесей обуславливает сложность и многостадийность технологических схем, то есть приоритетной задачей становится комплексная переработка концентратов. Особенности состава нетрадиционных концентратов, во-первых, непосредственно влияют на степень рентабельности переработки нетрадиционных титановых руд, а во-вторых, накладывают дополнительные требования на рациональное использование сырья [12].

Таблица 1

Состав титановых концентратов, мас. %

Компонент	Нетрадиционное сырье		Традиционное сырье	
	Лопаритовый концентрат	Перовскитовый концентрат	Ильменитовый концентрат	Рутиловый концентрат
Nb ₂ O ₅	7,93–15,4	0,64–2,50	–	–
Ta ₂ O ₅	0,58–0,92	0,64–2,50		
TiO ₂	36,3–40,1	50,8–56,8	Не менее 54,0	Не менее 94
SiO ₂	0,53–1,27	0,12–1,93	Не более 4,0	Не более 1,5
Ln ₂ O ₃	28,3–34,7	2,18–10,7	–	–
CaO	3,86–4,43	26,3–38,1	–	0,01–0,05
Fe ₂ O ₃	0,20–1,15	0,43–2,00	Не более 30*	Не более 3
Al ₂ O ₃	0,10–0,70	0,15–1,30	Не более 4,0	Не более 0,6

* В пересчете на Fe₂O₃.

Данные по экстракции титана, тантала и ниобия из сернокислых растворов практически не представлены в литературе. Немногочисленные исследования данного вопроса носят скорее поисковый характер и не имеют практического применения [13–15]. Поэтому при получении не содержащих фтор растворов в процессе переработки сырья рекомендуют все же использовать предварительную экстракционную конверсию ниобия и тантала во фторидные комплексы. Но использование фтористоводородной кислоты высоких концентраций создает как проблемы для человека и окружающей среды, так и трудности со специальным оборудованием на производстве. Среди различных водных растворов наиболее реальными для технологии экстракции тантала и ниобия после фторидных растворов можно рассматривать сернокислые, что связано с широким применением серной кислоты в технологии редкометалльного сырья, ее низкой стоимостью и доступностью [1]. Тем не менее, сведения по экстракционному выделению тантала и ниобия из нефторидных модельных и технологических растворов в настоящий момент очень скудны. Это же относится и к проблеме разделения ниобия и тантала методом жидкостной экстракции из растворов, не содержащих фторид-ион.

Очевидно, что для переработки такого нетрадиционного титанового сырья, как перовскит, необходим комплексный подход с получением широкого спектра продуктов и полупродуктов, а также с минимизацией отходов потенциального производства. Одной из важнейших задач реализации схемы такой переработки является задача отделения титана от тантала и ниобия с использованием метода жидкостной экстракции.

В ИХТРЭМС КНЦ РАН разработана схема азотнокислотного вскрытия перовскитового концентрата, которая подразумевает получение гидратного кека (ГК, смесь гидроокисей титана, тантала и ниобия) и растворение его в серной кислоте [16]. Изучение выделения и разделения титана и ниобия из полученных растворов экстракционным способом является одной из актуальных задач для разработки стадии технологической схемы переработки перовскита. Решение проблемы разделения этих элементов на данном этапе позволит получать чистые соединения титана и ниобия. Настоящая работа посвящена изучению экстракции титана и ниобия из сернокислых растворов с использованием ряда экстрагентов с целью определить наиболее эффективные из них, а также подобрать оптимальные условия экстракции для разделения элементов.

Материалы и методы

Экстракцию проводили в полипропиленовых делительных воронках из сернокислых модельных растворов состава: 1 моль/л Ti, 0.01 моль/л Nb, 0.06 моль/л HF и технологического раствора, полученного после растворения ГК (табл. 2).

Таблица 2

Состав технологического раствора

Компонент / Элемент	Содержание, г/л	Компонент / Элемент	Содержание, г/л
H ₂ SO ₄	436,54	Eu	≤ 0,003
F ⁻	0,28	Gd	< 0,020
Fe	3,50	Ho	< 0,005
Ti	51,36	Lu	< 0,005
Nb	1,35	Nd	0,16
Ta	0,059	Pr	0,071
Th	≤ 0,059	Sm	< 0,005
Ce	0,89	Tb	< 0,005
La	0,46	Tm	< 0,005
Dy	< 0,003	Y	≤ 0,005
Er	< 0,006	Yb	< 0,005

Бинарными экстрагентами выступали: триоктиламин (ТОА) + ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК), ТОА + октановая кислота, ТОА + ди(2,4,4-триметилпентил)-фосфиновая кислота (Cyanex 272), триалкиламин (ТАА, Alamine 336) + Д2ЭГФК, метилтриалкиламмоний хлорид (смесь C₈-C₁₀) (Aliquat 336) + Д2ЭГФК. В качестве разбавителя использовали толуол. Содержание бинарного экстрагента в толуоле составляло 0,5 М. Влияние серной кислоты на экстракцию элементов изучали в диапазоне от 1,2 до 8,0 моль/л. Соотношение объемов фаз $V_o : V_v$ для изучения степени извлечения элементов из растворов с различным содержанием серной кислоты было выбрано 1 : 1. Изучение влияния соотношения объемов фаз на экстракцию титана и ниобия из растворов с концентрацией серной кислоты 4 М проводили в диапазоне $V_o : V_v = 0.5 \div 2 : 1$. Время перемешивания составляло 20 мин, время расслаивания фаз — 1 ч.

Содержание элементов в водных растворах определяли с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) с динамической реакционной системой ELAN 9000 DRC-е с системами лазерного испарения, микроволнового разложения, очистки воды и кислот (PerkinElmer, США).

Результаты

Ранее [17] нами была изучена экстракция титана и ниобия нейтральными кислородсодержащими экстрагентами. Извлечение титана и ниобия при экстракции октанолом-1 (ОКЛ-1) и ТБФ составило не менее 84 % во всем рассмотренном диапазоне концентраций серной кислоты 1,2–8,0 М. Было показано, что увеличение соотношения объема фаз $V_o : V_v$ незначительно влияет на степень экстракции титана и ниобия как для ОКЛ-1, так и для ТБФ. Снижение соотношения $V_o : V_v$ влияет заметнее — понижает извлечение ниобия и особенно титана. На рис. 2. приведены зависимости коэффициентов распределения (D) титана и ниобия при экстракции ОКЛ-1 и ТБФ. По расчетам при полученных значениях экстракции оба элемента могут быть извлечены количественно (> 99,99 %) за 2 ступени. Можно утверждать, что из растворов с широким диапазоном концентраций серной кислоты можно коллективно извлекать титан и ниобий нейтральными кислородсодержащими экстрагентами.

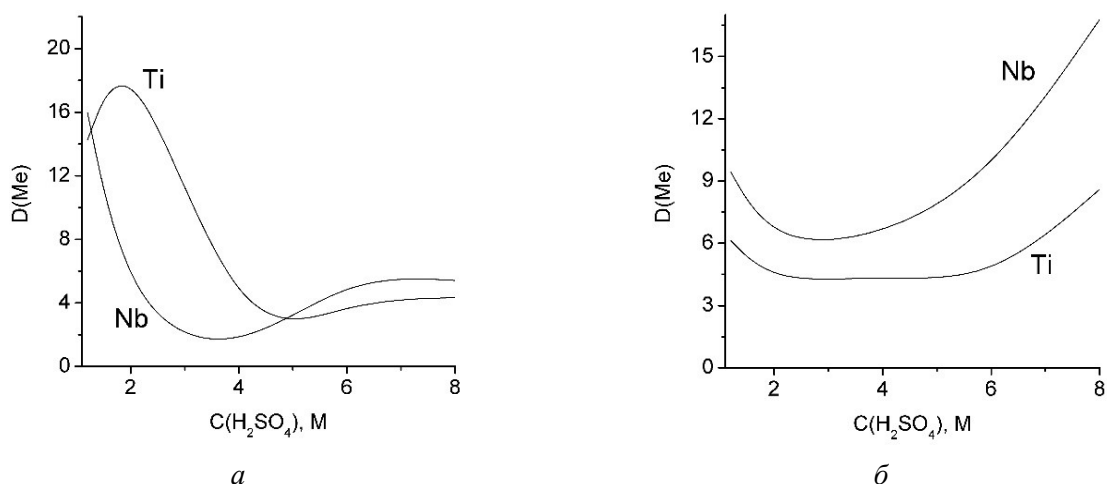


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения (D) титана и ниобия от содержания серной кислоты в растворе при экстракции ОКЛ-1 (*a*) и ТБФ (*б*)

Рассчитанные значения коэффициентов разделения β элементов при экстракции нейтральными кислородсодержащими экстрагентами показали, что в данных условиях разделить титан и ниобий не представляется возможным. Для решения поставленной задачи изучили экстракцию титана и ниобия из сернокислого технологического раствора с применением бинарных экстрагентов — смесей органических кислот и органических оснований, которые в определенных условиях образуют термодинамически устойчивые ионные пары, состоящие из органических катионов и органических анионов. Бинарные экстрагенты успешно применяются для извлечения из растворов комплексов со смешанными лигандами и позволяют более эффективно решать проблемы разделения элементов [18].

В таблице 3 приведены коэффициенты распределения титана и ниобия и коэффициенты разделения элементов при экстракции различными бинарными экстрагентами из технологического раствора после растворения ГК.

Таблица 3

Экстракционные показатели извлечения титана и ниобия из сернокислых растворов с использованием бинарных экстрагентов

Бинарный экстрагент	Элемент	Коэффициент распределения элемента D	Коэффициент разделения элементов β
ТОА + Д2ЭГФК	Ti	0,21	57,70
	Nb	11,90	
ТОА + октановая кислота	Ti	0,08	5,002
	Nb	0,42	
ТОА + Cyanex 272	Ti	1,08	5,62
	Nb	6,07	
Alamine 336 + Д2ЭГФК	Ti	0,33	24,76
	Nb	8,17	
Aliquat 336 + Д2ЭГФК	Ti	17,06	0,25
	Nb	4,29	

На рисунке 3 показана зависимость степеней извлечения элементов (E) от соотношения объема фаз $V_0 : V_B$ при экстракции бинарным экстрагентом ТОА + Д2ЭГФК.

Результаты экспериментов показали, что при экстракции бинарными экстрагентами на основе аминов и Д2ЭГФК можно достичь разделения титана и ниобия из описываемого технологического раствора с содержанием серной кислоты 4 М. Хотя хорошее разделение достигается во всем изученном диапазоне соотношения объема фаз, для разделения элементов многоступенчатой экстракцией можно

рекомендовать выбор соотношения $V_o : V_b = 0,5 \div 0,7 : 1$. Это позволит снизить поток экстрагента при сохранении достаточно высокой степени извлечения ниобия. Число ступеней экстракции можно рассчитать по формуле Kremsera:

$$\varphi = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon^{n+1} - 1},$$

где φ — выход компонента в рафинат, %; n — число ступеней на каскаде; $\varepsilon = \frac{y}{100-y}$ — неэкстрагированная часть вещества; y — извлечение на одной ступени каскада, %. При полученных значениях экстракции и $\varphi = 0,01$ % ниобий может быть извлечен количественно (> 99,99 %) за 5 ступеней экстракции.

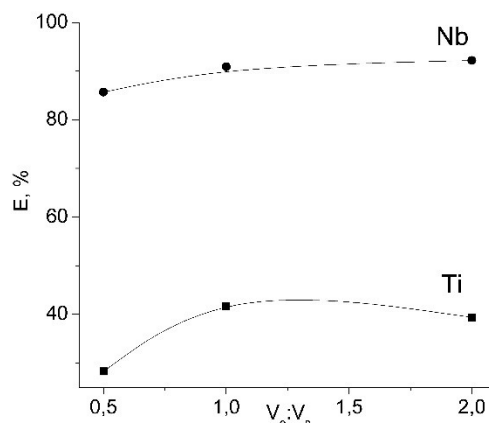


Рис. 3. Зависимость степеней извлечения титана и ниобия (E) при экстракции ТОА + ДЭГФК от соотношения объема фаз $V_o : V_b$

Выводы

Изучена экстракция титана и ниобия из сернокислых растворов с помощью бинарных экстрагентов. Проведена оценка возможности разделения элементов при экстракции из сернокислого технологического раствора после разложения гидратного кека, полученного при переработке перовскитового концентрата, серной кислотой. Эксперименты позволили выбрать наиболее эффективные бинарные смеси — смеси аминов и ди-2-этилгексилфосфорной кислоты, которые являются доступными промышленными экстрагентами.

Список источников

1. Бабкин А. Г., Майоров В. Г., Николаев А. И. Экстракция ниобия и тантала и других элементов из фторидных растворов. Л.: Наука, 1988. 204 с.
2. Гибало И. М. Аналитическая химия элементов. Ниобий и тантал. 1967. 352 с.
3. Лучинский Г. П. Химия титана. М.: Издательство «Химия», 1971. 471 с.
4. Майоров В. Г., Николаев А. И. Экстракция тантала и ниобия октанолом с получением пентаоксидов высокой чистоты // Цветные металлы. 2002. Т. 7. С. 62–65.
5. Maiorov V. G. et al. Extraction of antimony and niobium with tributyl phosphate from fluoride-ammonium solutions // Theor. Found. Chem. Eng. 2016. Vol. 50, № 5. P. 781–784.
6. Kabangu M. J., Crouse P. L. Separation of niobium and tantalum from Mozambican tantalite by ammonium bifluoride digestion and octanol solvent extraction // Hydrometallurgy. Elsevier B. V., 2012. Vol. 129–130. P. 151–155.
7. Mayorov V. G., Nikolaev A. I. Solvent extraction of niobium(V) and tantalum(V) from fluorometallate acid solutions // Hydrometallurgy. 1996. Vol. 41, № 1. P. 71–78.
8. Dutta S. et al. Process development for the separation of niobium and tantalum from fluoride medium using trioctyl amine and application of Taguchi's method to optimize solvent extraction parameters // Hydrometallurgy. 2021. Vol. 199. № 105522.
9. Masloboeva S. M. et al. Separation and purification of tantalum from plumbomicrolite of amazonite deposit in Kola Peninsula by acid leaching and solvent extraction // J. Cent. South Univ. 2021. Vol. 28, № 1. P. 72–88.

10. Калинин В. Т., Николаев А. И. Особенности сырьевой базы Кольского полуострова для производства титановой и редкометалльной продукции // Стратегия использования и развития минерально-сырьевой базы редких металлов России в XXI веке. М.: ВИМС, 2000. Т. 1. С. 77–85.
11. Николаев А. И. и др. Перовскитовый концентрат — перспективное нетрадиционное сырье для производства титановой и редкометалльной продукции // Комплексное использование минерального сырья (КИМС). 2015. Т. 2. С. 26–34.
12. Мудрук Н. В. и др. Изучение кинетики кислотного разложения нетрадиционного титанового сырья Арктической Зоны Российской Федерации // Арктика экология и экономика. 2023. Т. 13, № 1. С. 41–54.
13. Kinsman L. M. M. et al. Tantalum recycling by solvent extraction: Chloride is better than fluoride // *Metals (Basel)*. 2020. Vol. 10, № 3. P. 1–9.
14. Sun L. et al. A novel method for the separation of niobium and titanium from sulfuric acid-oxalate solutions using N235 and MIBK // *Hydrometallurgy*. Elsevier B. V. 2021. Vol. 205, № 1. P. 105748.
15. Micheau C. et al. Recovery of tantalum from synthetic sulfuric leach solutions by solvent extraction with phosphonate functionalized ionic liquids // *Hydrometallurgy*. Elsevier, 2019. Vol. 189, July. P. 105107.
16. Герасимова Л. Г., Николаев А. И., Петров В. Б., Бычяня Ю. Г. Азотнокислотное разложение перовскита в присутствии фторсодержащего реагента // Цветные металлы. 2017. Т. 5. С. 50–53.
17. Мудрук Н. В. и др. Изучение экстракции титана и ниобия нейтральными экстрагентами из сернокислых растворов // Сборник тезисов II Международной научно-практической конференции «Редкие металлы и материалы на их основе технологии, свойства и применение». 2022. С. 286–288.
18. Холькин А. И., Белова В. В., Вошкин А. А. Бинарная экстракция. Теория и применение. М.: Техносфера, 2021. 354 с.

References

1. Babkin A. G., Majorov V. G., Nikolaev A. I. *Ekstrakciya niobiya i tantala i drugih elementov iz fluoridnyh rastvorov* [Extraction of niobium and tantalum and other elements from fluoride solutions] Leningrad, Nauka, 1988, 204 p. (In Russ.).
2. Gibalo I. M. *Analiticheskaya himiya elementov. Niobij i tantal* [Analytical chemistry of elements. Niobium and tantalum], 1967, 352 p. (In Russ.).
3. Luchinskij G. P. *Himiya titana* [Titanium Chemistry]. Moscow, Izdatel'stvo "Himiya," 1971, 471 p. (In Russ.).
4. Majorov V. G., Nikolaev A. I. Ekstrakciya tantala i niobiya oktanolom s polucheniem pentaoksidov vysokoj chistoty [Extraction of tantalum and niobium with octanol to obtain high purity pentoxides] *Cvetnye metally* [Non-ferrous metals], 2002, vol. 7, pp. 62–65. (In Russ.).
5. Majorov V. G. et al. Extraction of antimony and niobium with tributyl phosphate from fluoride-ammonium solutions. *Theor. Found. Chem. Eng*, 2016, vol. 50, no. 5, pp. 781–784.
6. Kabangu M. J., Crouse P. L. Separation of niobium and tantalum from Mozambican tantalite by ammonium bifluoride digestion and octanol solvent extraction. *Hydrometallurgy*. Elsevier B. V., 2012, vol. 129–130, pp. 151–155.
7. Majorov V. G., Nikolaev A. I. Solvent extraction of niobium(V) and tantalum(V) from fluorometallate acid solutions. *Hydrometallurgy*, 1996, vol. 41, no 1, pp. 71–78.
8. Dutta S. et al. Process development for the separation of niobium and tantalum from fluoride medium using trioctyl amine and application of Taguchi's method to optimize solvent extraction parameters. *Hydrometallurgy*, 2021, vol. 199, no 105522.
9. Masloboeva S. M. et al. Separation and purification of tantalum from plumbomicrolite of amazonite deposit in Kola Peninsula by acid leaching and solvent extraction. *J. Cent. South Univ*, 2021, vol. 28, no 1, pp. 72–88.
10. Kalinnikov V. T., Nikolaev A. I. Osobennosti syr'evoj bazy Kol'skogo poluostrova dlya proizvodstva titanovoj i redkometall'noj produkcii [Features of the raw material base of the Kola Peninsula for the production of titanium and rare metal products]. *Strategiya ispol'zovaniya i razvitiya mineral'no-syr'evoj bazy redkih metallov Rossii v XXI veke* [Strategy for the use and development of the mineral resource base of rare metals in Russia in the 21st century], Moscow, VIMS, 2000, vol. 1, pp. 77–85. (In Russ.).
11. Nikolaev A. I. etc. Perovskitovyy koncentrat — perspektivnoe netradicionnoe syr'e dlya proizvodstva titanovoj i redkometall'noj produkcii [Perovskite concentrate is a promising non-traditional raw material for the production of titanium and rare metal products]. *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya (KIMS)* [Integrated use of mineral raw materials], 2015, vol. 2, pp. 26–34. (In Russ.).
12. Mudruk N. V. etc. Izuchenie kinetiki kislotnogo razlozheniya netradicionnogo titanovogo syr'ya Arkticheskoy Zony Rossijskoj Federacii [Study of the kinetics of acid decomposition of non-traditional titanium raw materials in the Arctic Zone of the Russian Federation]. *Arktika ekologiya i ekonomika* [Arctic ecology and economy], 2023, vol. 13, no 1, pp. 41–54. (In Russ.).

13. Kinsman L. M. M. et al. Tantalum recycling by solvent extraction: Chloride is better than fluoride. *Metals (Basel)*, 2020, vol. 10, no. 3, pp. 1–9.
14. Sun L. et al. A novel method for the separation of niobium and titanium from sulfuric acid-oxalate solutions using N235 and MIBK. *Hydrometallurgy. Elsevier B. V.*, 2021, vol. 205, no 1, p. 105748.
15. Micheau C. et al. Recovery of tantalum from synthetic sulfuric leach solutions by solvent extraction with phosphonate functionalized ionic liquids. *Hydrometallurgy. Elsevier*, 2019, vol. 189, July, p. 105107.
16. Gerasimova L. G., Nikolaev A. I., Petrov V. B., Bychenya YU. G. Azotnokislotoe razlozhenie perovskita v prisutstvii ftorsoderzhashchego reagent [Nitric Acid Decomposition of Perovskite in the Presence of a Fluorine-Containing Reagent]. *Cvetnye metally* [Non-ferrous metals], 2017, vol. 5, pp. 50–53. (In Russ.).
17. Mudruk N. V. etc. Izuchenie ekstrakcii titana i niobiya nejtral'nymi ekstragentami iz sernokislyh rastvorov [Study of the extraction of titanium and niobium with neutral extractants from sulfuric acid solutions]. *Sbornik tezisov II Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii "Redkie metally i materialy na ih osnove tekhnologii, svoystva i primeneniye"* [Collection of abstracts of the II International scientific-practical conference "Rare metals and materials based on them technologies, properties and applications"], 2022, pp. 286–288. (In Russ.).
18. Hol'kin A. I., Belova V. V., Voshkin A. A. *Binarnaya ekstrakciya. Teoriya i primeneniye* [Binary extraction. Theory and application]. Moscow, Tekhnosfera, 2021, 354 p. (In Russ.).

Информация об авторах

Н. В. Мудрук — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
И. В. Зиновьева — кандидат химических наук, младший научный сотрудник;
П. А. Лодыгина — аспирант, инженер;
Ю. А. Заходяева — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
А. А. Вошкин — доктор технических наук, член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией;
А. И. Николаев — доктор технических наук, член-корреспондент РАН, заведующий лабораторией;
С. В. Дрогобужская — кандидат химических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

N. V. Mudruk — Ph.D., Senior Researcher;
I. V. Zinov'eva — Ph.D., Junior Researcher;
P. A. Lodygina — Postgraduate Student, Engineer;
Y. A. Zakhodyaeva — Ph.D., Senior Researcher;
A. A. Voshkin — Dr. Sci., Corresponding Member of RAS, Head of the Laboratory;
A. I. Nikolaev — Dr. Sci., Corresponding Member of RAS, Head of the Laboratory;
S. V. Drogobuzhskaya — Ph.D., Senior Researcher.

Статья поступила в редакцию 09.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 09.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 622.7:553.493.34(571.51)
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.033

ОЦЕНКА КОМПЛЕКСА ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ БЕДНЫХ ОТВАЛОВ ПЕРЕРАБОТКИ СПОДУМЕНСОДЕРЖАЩИХ РУД

**Дмитрий Владимирович Наумов¹, Александр Васильевич Курков²,
Светлана Ивановна Ануфриева³, Игорь Владимирович Чепрасов⁴,
Николай Тихонович Ворогушин⁵**

^{1, 2, 3, 4}Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья имени
Н. М. Федоровского, Москва, Россия

⁵«Управляющая компания “Сибирские минералы”», Москва, Россия

¹naumov@vims-geo.ru

²kurkov@vims-geo.ru

³anufrieva@vims-geo.ru

⁴cheprasov@vims-geo.ru

⁵vorogushin@gmail.com

Аннотация

Приведены результаты вещественного состава исходной пробы отвалов Завитинского месторождения и технологических исследований физическими методами обогащения: сухое гравитационное обогащение (технология «Сепайр»); крупнокусковое, тяжелосреднее обогащение; сухая магнитная сепарация; гравитационные методы обогащения. Показана перспективность тяжелосреднего обогащения для получения сподуменового 6 %-го (Li₂O) концентрата. Приведен укрупненный расчет себестоимости переработки 1 млн т отвалов.

Ключевые слова:

литий, сподумен, физические методы, тяжелосреднее обогащение

Для цитирования:

Оценка комплекса физических методов обогащения бедных отвалов переработки сподуменосодержащих руд / Д. В. Наумов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 188–191. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.033

Original article

ASSESSMENT OF PHYSICAL METHODS OF ENRICHMENT OF POOR SPODUMENE-CONTAINING ORE TAILINGS

**Dmitry V. Naumov¹, Alexander V. Kurkov², Svetlana I. Anufrieva³, Igor V. Cheprasov⁴,
Nikolai T. Vorogushin⁵**

^{1, 2, 3, 4}N. M. Fedorovsky All-Russian Scientific Research Institute of Mineral Resources, Moscow, Russia

⁵Siberian Minerals Management Company LLC, Moscow, Russia

¹naumov@vims-geo.ru

²kurkov@vims-geo.ru

³anufrieva@vims-geo.ru

⁴cheprasov@vims-geo.ru

⁵vorogushin@gmail.com

Abstract

The results of the material composition of the initial sample of Zavitinskoye deposit tailings and technological research by physical methods of enrichment are presented: dry gravity enrichment (Sepair technology); coarse lump, heavy medium enrichment; dry magnetic separation; gravity enrichment methods. The prospects of heavy-medium enrichment for obtaining spodumene 6% (Li₂O) concentrate are shown. An enlarged calculation of the cost of processing 1 million tons of tailings is given.

Keywords:

lithium, spodumene, physical methods, heavy-medium enrichment

For citation:

Assessment of physical methods of enrichment of poor spodumene-containing ore tailings / D. V. Naumov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 188–191. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.033

Введение

В современной промышленности литий является одним из важнейших элементов. Одна из главных областей его использования — производство химических источников тока. Литиевые батареи и аккумуляторы имеют одни из самых высоких энергетических показателей и применяются в большинстве портативных электронных приборов. В СССР специальные геолого-разведочные работы на литий были начаты в 1929 г., в результате на Завитинском месторождении в Забайкалье были утверждены запасы, которые, как отмечалось в 1931 г., могли покрыть многолетнюю мировую потребность лития.

В 1942 г. на Завитинском месторождении началась добыча и переработка литиево-бериллиевой руды. Переработка добываемых открытым способом руд осуществлялась на обогатительной фабрике комбината производительностью в 1,1 млн т руды в год. На ее мощностях достигнуто комплексное извлечение полезных компонентов и, помимо основного литиевого, извлекались бериллиевый, танталовый, ниобиевый, оловянный и кварц-полевошпатовый концентраты. Своих лучших экономических показателей Забайкальский ГОК достиг к концу 1970-х — началу 1980-х гг. В 1991 г. было добыто 7,99 тыс. т диоксида лития. На Завитинском месторождении отработано 52 % числящихся балансовых запасов его комплексных руд, однако сложившиеся сложные горно-геологические и гидрологические условия сделали невозможным дальнейшую отработку запасов. Завитинское месторождение было законсервировано в 1997 г. На протяжении сорока лет с 1951 г. формировались отвалы забалансовой руды, которые насчитывают 19 млн т (содержание $\text{Li}_2\text{O} \sim 0,3 \%$). На начальных этапах формирования массива было отмечено, что руда на складе разрушается при воздействии атмосферных осадков и колебаний температуры. Процессами выветривания остаются незатронутыми только кварц и слюда. Мелкий сыпучий материал отвала превращается в глину. Вынесенный из сподумена литий не концентрируется в других минералах, а мигрирует с водами.

В ходе изучения технологических свойств пробы литийсодержащих рудных отвалов Восточно-Завитинского участка общей массой 3 т были проведены следующие работы: 1) изучение вещественного состава; 2) исследования по сухому гравитационному обогащению (технология «Сепайр») [1]; 3) исследования по крупнокусковому обогащению (рентгеноабсорбционный, рентгенорадиометрический, рентгенолюминесцентный, фотометрический методы) [2]; 4) исследования по тяжелосреднему обогащению; 5) оценка возможности применения сухой магнитной сепарации; 6) изучение возможности применения гравитационных методов обогащения (винтовая сепарация, высокочастотная отсадка, концентрационный стол, гидроциклонирование); 7) оценка возможности использования декрипитации крупнозернистых сподуменсодержащих продуктов.

При изучении вещественного состава (В. Е. Жукова — ведущий специалист минералогического отдела ФГБУ «ВИМС») установлено, что литийсодержащие рудные отвалы Восточно-Завитинского участка недр представляют собой измененные в различной степени пегматиты и сподуменсодержащие аплиты. В дробленых пробах присутствует значительное количество не содержащих сподумен аплитов и измененных вмещающих пород. Содержание сподумена составляет 2,5 % (таблицы 1, 2). Литий образует собственную минеральную форму — сподумен, в качестве примеси он может присутствовать в слюдах, полевых шпатах, гранате, реже — в турмалине. Вредными компонентами-примесями в сподуменовом концентрате являются SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , FeO , MgO , CaO , F , P_2O_5 , MnO . В отвалах содержится сподумен различной степени изменения — от практически не измененных кристаллов, сохраняющих кристаллографические формы огранки и характерный цвет, до полностью превращенных в агрегат глинистых минералов. Преобладающим является сподумен со средней степенью изменения и сподумен, практически полностью замещенный глинистыми минералами.

Исследования по обогащению методами радиометрической сепарации: рентгенорадиометрическая сепарация (РРС); рентгенолюминесцентная сепарация (РЛС); фотометрическая сепарация (ФМС); рентгеноабсорбционная сепарация (ХРТ) [2]. При изучении фракционного состава кусковой выборки определены: показатель контрастности по содержанию оксида лития — 1,24 (руда относится к категории высококонтрастных); потенциально возможные технологические показатели разделения выборки — содержание Li_2O в концентрате 1,57 % при выходе 9,86 % и извлечении 67,36 %, содержание Li_2O в хвостах 0,08 % при выходе 90,14 % и потерях Li_2O 32,64 %. В целом анализ кусковой выборки указывает

на перспективность обогащения методами крупнокусковой сепарации. Метод ХРТ на полученной пробе работает неэффективно из-за тонкой вкрапленности сподумена, неразличимой детектором сепаратора. По методу РРС в силу незначительного концентрирования оксида лития показатель признака разделения и его эффективность оказались низкими — 0,55 и 0,44 соответственно. Метод РЛС также недостаточно эффективен ввиду низкого показателя признака разделения. Метод ФМС работает недостаточно эффективно из-за близости цветовых разностей сподумена и вмещающих пород.

Таблица 1

Химический состав исходной руды

Компонент	Содержание, %	Компонент	Содержание, %
Li ₂ O	0,14	K ₂ O	2,95
BeO	0,048	CaO	0,68
Nb ₂ O ₅	0,0077	TiO ₂	0,12
Ta ₂ O ₅	0,0027	Cr ₂ O ₃	0,057
Fe ₂ O ₃ общ	1,80	MnO	0,15
Na ₂ O	2,90	Fe ₂ O ₃	1,58
MgO	0,29	CuO	0,011
Al ₂ O ₃	13,40	ZnO	0,013
SiO ₂	68,90	Rb ₂ O	0,063
P ₂ O ₅	0,18	SrO	0,016
SO ₃	0,36	BaO	0,054

Таблица 2

Минеральный состав исходной руды

Минерал	Содержание, %
Плагиоклаз	43
Кварц	32
Калиевый полевой шпат	12
Слюды (биотит, мусковит, иллит)	9
Сподумен	2,5
Хлорит	1
Прочие: турмалин, глинистые минералы, гранат, апатит, пирит	0,5
Сумма	100

Исследования по технологии пневматической сепарации «Сепайр» [1] и по обогащению с применением высокочастотной отсадки показали неудовлетворительное качество концентрата (содержание Li₂O — 0,19–0,21 % при содержании в исходной пробе 0,15 %) и высокое содержание лития (0,12–0,14 %) в хвостовых продуктах.

В ходе проведения технологических исследований обогащения физическими методами с использованием сухой магнитной сепарации, концентрационного стола, винтовых сепаратора и шлюза, отсадочной машины, гидроциклона установлено, что ни один из рассматриваемых методов обогащения не позволяет получить хвосты с низким содержанием оксида лития (0,10–0,14 %), а также получить концентрат, пригодный для дальнейшей переработки гидрометаллургическими методами (содержание оксида лития более 1 %). В то же время магнитная сепарация и обогащение на концентрационном столе могут быть использованы в качестве доводочных операций сподуменового концентрата, полученного методом тяжелосредной сепарации, для получения тантал-ниобиевых продуктов.

В результате проведенного комплекса технологических исследований определено, что наиболее эффективным физическим методом обогащения литийсодержащих отвалов Восточно-Завитинского участка недр является тяжелосредная сепарация. Из тяжелой фракции (плотность которой выше 2,8 г/см³ и содержание оксида лития более 3 %) возможно получить высококачественный сподуменовый концентрат с содержанием оксида лития более 6 % с применением магнитной сепарации и декрипитации. Содержание оксида лития в легкой фракции (плотность которой ниже 2,7 г/см³) более чем в два раза ниже, чем содержание в исходной пробе 0,085 и 0,163 % соответственно. Однако доводка промежуточной фракции плотностью

$2,7 < \rho < 2,8 \text{ г/см}^3$, а также отсева тяжелосредной сепарации гравитационными и магнитными методами не позволила получить хвосты с низким содержанием оксида лития (0,11–0,14 %) и концентрат, пригодный для дальнейшей переработки гидрометаллургическими методами.

Произведенный укрупненный расчет себестоимости переработки 1 млн т литийсодержащих рудных отвалов Восточно-Завитинского участка недр по принципиальной схеме обогащения показал, что годовые затраты составят 300,2 млн руб. в год, или 36 530 руб. на 1 т объединенного сподуменного концентрата с содержанием оксида лития 5 %.

Список источников

1. Степаненко А. И. Установка пневматической сепарации: Патент на полезную модель № 0078703, 02.06.2008; опубл: 10.12.2008.
2. Мокроусов В. А. Лилеев В. А. Радиометрическое обогащение нерадиоактивных руд. М.: Недра, 1979.

References

1. Stepanenko A. I. *Ustanovka pnevmaticheskoy separacii* [Installation of pneumatic separation]: Useful model patent No. 0078703, 02.06.2008; publ. 10.12.2008. (In Russ).
2. Mokrousov V. A., Lileev V. A. *Radiometricheskoe obogashchenie neradioaktivnyh rud* [Radiometric Concentration of Non-Radioactive Ores]. Moscow, Nedra, 1979. (In Russ.).

Информация об авторах

Д. В. Наумов — ведущий специалист;

А. В. Курков — главный научный сотрудник — советник генерального директора по технологии, доктор технических наук, профессор;

С. И. Ануфриева — заведующий отделом, кандидат химических наук;

И. В. Чепрасов — заместитель заведующего отделом;

Н. Т. Ворогушин — главный геолог.

Information about the authors

D. V. Naumov — Lead specialist;

A. V. Kurkov — Chief Researcher — Advisor to Director General on Technology, Doctor of Technical Sciences, Professor;

S. I. Anufrieva — Head of Department, Candidate of Sciences in Chemistry;

I. V. Cheprasov — Deputy Head of Department;

N. T. Vorogushin — Chief geologist.

Статья поступила в редакцию 01.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 01.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 661.183.2
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.034

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ИЗ КОКСОВОЙ МЕЛОЧИ ШУБАРКОЛЬСКОГО УГОЛЬНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Сергей Витальевич Нечипуренко¹, Сергей Анатольевич Ефремов², Дияр Жоралыевич Токмурзин³, Айгерим Кантбековна Кайайдарова⁴

^{1, 2, 4}Центр физико-химических методов исследования и анализа Казахского национального университета имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

³Лаборатория исследования чистого топлива, Корейский институт энергетических исследований, Тэджон, Южная Корея

¹nechipurenkos@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7463-1679>

²efremsa@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3542-4140>

³tokmurzindiyar@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7466-063X>

⁴aigerim_ko@list.ru

Аннотация

Представлены результаты исследовательской работы по получению гранулированного активного угля из коксовой мелочи, углей Шубаркольского месторождения. Проведены работы по определению связующего вещества, оптимальных весовых соотношений кокс / связующее. Исследованы физико-химические характеристики гранулированного активного угля. Результаты показали, что характеристики полученного АГУ-Ш на основе коксовой мелочи сопоставимы с активным углем марки АГ-3.

Ключевые слова:

коксовая мелочь, активный уголь, гранулирование, карбонизация, смола

Благодарности:

исследование профинансировано Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № AP15473170).

Для цитирования:

Получение гранулированного активированного угля из коксовой мелочи Шубаркольского угольного месторождения / С. В. Нечипуренко [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 192–196. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.034

Original article

PRODUCTION OF GRANULATED ACTIVATED CARBON FROM COKE BATT OF THE SHUBARKOL COAL DEPOSIT

Sergey V. Nechipurenko¹, Sergey A. Efremov², Diyar Zh. Tokmurzin³, Aigerim K. Kaiaidarova⁴

^{1, 2, 4}Center of Physical Chemical Methods of Research and Analysis, Faculty of Chemistry and Chemical Technology, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

³Clean Fuel Research Laboratory, Korea Institute of Energy Research, Daejeon, South Korea

¹nechipurenkos@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7463-1679>

²efremsa@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3542-4140>

³tokmurzindiyar@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7466-063X>

⁴aigerim_ko@list.ru

Abstract

The article presents the results of research work on the production of granulated active coal from coke breeze, coal from the Shubarkol deposit. The authors carried out work to determine the binder, the optimal coke/binder weight ratios. The physicochemical characteristics of granular active carbon have been studied. The results of the studies showed that the characteristics of the obtained GAC-Sh based on coke breeze are comparable to those of activated carbon grade AG-3.

Keywords:

fine coke, activated coal, granulation, carbonization, resin

Acknowledgments:

the research has been funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP15473170).

For citation:

Production of granulated activated carbon from coke batt of the shubarkol coal deposit / S. V. Nechipurenko [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 192–196. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.034

Введение

Гранулированные активные угли широко применяются в системах очистки газов, воды и прочих жидкостей, а также в средствах защиты органов дыхания. Важнейшим сырьем, используемым в Европе для получения активного угля, являются: древесина (в виде опилок), древесный уголь, торф, торфяной кокс, некоторые каменные и бурые угли, а также полукокс бурых углей. При получении углей для противогазов и других углей специального назначения, которые должны обладать высокими прочностными свойствами и большим объемом тонких пор, используется скорлупа кокосового ореха и бурые или каменные угли. В США широко используются лигнитовые угли, а также нефтехимические продукты. При получении активных углей свойства их можно регулировать выбором соответствующего сырья, метода активирования, изменением продолжительности и условий активирования; при этом на определенные свойства может влиять целый ряд условий. Важными факторами, позволяющими сделать правильный выбор активных углей для определенных целей, являются гранулометрический состав, площадь внутренней поверхности (объема пор), распределение пор по размерам, природа и содержание примесей. Число и распределение размеров пор зависят, в частности, от природы сырья, вида и условий процесса активирования. Важное значение для активности угля имеют микропоры; диаметры этих пор (до 2 нм) соизмеримы с размерами адсорбирующихся молекул. Микропоры обеспечивают развитие основной части внутренней поверхности активного угля. Кроме них в угле присутствуют переходные (мезо-) поры с диаметрами 2–50 нм и более крупные макропоры.

Технология производства гранулированных активных углей включает, кроме основных стадий термообработки и активации, процессы подготовки пастообразной массы из коксового порошка и связующего, далее гранулирование получаемой угольно-смоляной композиции. Свойства получаемых гранул и параметры процесса грануляции в значительной степени определяются характеристиками и составом сырьевых компонентов. К их достоинствам следует отнести стабильную форму, механическую прочность и возможность использования в циклических процессах с движущимся слоем [1, 2].

Перспективным сырьем для получения гранулированных активных углей может служить некондиционная коксовая мелочь, которая образуется в качестве отходов при технологическом процессе получения кокса.

Материалы и методы

В данной работе для синтеза гранулированных активных углей (АГУ-Ш) была взята коксовая мелочь фракций 0–10 мм Коксохимического цеха АО «Шубарколь Комир». Коксохимический цех (ранее ТОО «Сары-АркаСпецкокс») — завод при АО «Шубарколь Комир» по производству спеккокса, был открыт в 2005 г. в целях импортозамещения кокса, получаемого из России и Китая, решением Евразийской промышленной корпорации (Eurasian Resources Group) [3]. При производстве кокса на одну тонну выделяется от 0,055 до 3,2 кг некондиционной коксовой мелочи, а удельные выбросы собственно коксовой пыли варьируются от 0,05 до 2,5 кг/т кокса [4, 5]. Таким образом, синтез активированного угля из некондиционной коксовой мелочи является одним из путей решения проблемы утилизации отходов при производстве кокса с одной стороны и перспективным сырьем для производства гранулированных активированных углей с другой стороны.

В качестве связующего материала в работе использованы смеси каменноугольной (КУС) смолы, лесохимической смолы (ЛХС), а также кубовые остатки пиролиза (КОП) рисовой шелухи. КУС является продуктом конденсации при производстве кокса из угля Шубаркольского месторождения. Выход КУС в среднем составляет 10–14 % от выхода на сухую массу. ЛХС представляет собой продукт конденсации при производстве древесных углей на заводе ОАО «Сорбент».

Определение содержания коксового остатка в связующем определялся в соответствии с ГОСТ 22989–78 на связующее для производства гранулированных активных углей.

Процесс получения гранулированных активных углей в лабораторных условиях проводили по нижеприведенной технологической схеме: коксовую мелочь, фракции 0–4,0 мм, сушили при температуре 100 ± 5 °С и измельчали в шаровой мельнице до фракции -0,1 мм. Высоковязкую смолу разогревали до температуры 80 ± 5 °С, навеска отбиралась в ёмкость, далее к ней добавляли маловязкий продукт, перемешивали в течение 10 мин до равномерного распределения фракций, температура смеси

поддерживалась в интервале 70–80 °С. Далее к приготовленной смеси добавляли коксовую пыль, к образующейся пастообразной смеси в качестве пластификатора добавляли расчетное количество щелочи (KOH). Угольно-смоляную пасту тщательно перемешивали при температуре 65–75 °С до полного перераспределения компонентов. Полученную смесь формовали через фильеру диаметром 2–3 мм, при этом температура смеси поддерживалась на уровне 65–75 °С. Полученные гранулы сушили при температуре 90 ± 5 °С в течение часа. Следующей операцией была стадия карбонизации для получения «углеродного скелета». Карбонизацию проводили при температуре 550–600 °С в течение 30 мин. При этом скорость нагрева до выхода на заданную температуру составляет 5 °С / мин. Активацию полученных гранул проводили острым водяным паром при температуре 850–870 °С из расчета 4 кг пара на 1 кг сорбента.

Определение физико-химических характеристик полученных гранул проводилось следующими методами: массовая доля золы по ГОСТ 12596–67; адсорбционная активность по йоду по ГОСТ 6217–74; прочность по ГОСТ 6217–74; суммарный объем пор по воде по ГОСТ 17219–71.

Результаты

Визуально коксовая мелочь представляет собой твердое вещество, имеет серовато-черный цвет и характерный специфический запах. Качественные характеристики исходной коксовой мелочи приведены в таблицах 1 и 2, из которых следует, что кокс богат углеродом (его содержание составляет 80,501 %) и характеризуется незначительным содержанием серы и низкой зольностью [6]. Адсорбционная емкость по йоду исходного кокса равна 5,75 %.

Таблица 1

Элементный состав кокса

Элемент	C	H	S	N	Неидентифицированные элементы
Содержание, %	80,501	3,971	0,054	Не обн.	15,474

Таблица 2

Физико-химические показатели коксовой мелочи

Показатель	Значение
Адсорбционная активность по йоду, %	5,75
Массовая доля золы, %	6,61
Массовая доля влаги, %	4,7
Массовая доля летучих веществ, %	9,98
Массовая доля нелетучего углерода, %	61,17

По требованиям, предъявляемым к связующим для производства гранулированных активных углей в соответствии с ГОСТ 22989–78, массовая доля кокса должна находиться в пределах 8–14 %. Исследования содержания коксового остатка в используемых смолах показали (табл. 3), что их значения отличаются от вышеуказанных, поэтому для дальнейших исследований были приготовлены смеси смол, коксуемость которых находилась в требуемых пределах. Так, в качестве связующих были использованы смеси следующего состава: КОП 50 % и КУС 50 % для АГУ-Ш-1; ЛХС 70 % и КУС 30 % для АГУ-Ш-2.

Таблица 3

Коксуемость смол и их смеси

Смола	Массовая доля кокса, %
Каменноугольная (КУС)	0,77
Древесная (ЛХС)	15,28
Тяжелая смола пиролиза (КОП)	22,46
Смесь КОП 50 % / и КУС 50 %	11,32
Смесь ЛХС 70 % / и КУС 30 %	10,74

Исходя из проведенных экспериментов было определено оптимальное соотношение в весовых параметрах (табл. 4). В качестве пластификатора в угольно-смоляной пасте был использован гидроксид калия, так получаемая паста обретает более однородную текстуру и легко течет через фильеру экструдера. Присутствие щелочи также положительно влияет на процесс активации и позволяет сократить его время до развития заданной суммарной пористости в 2–3 раза [7, 8].

Таблица 4

Соотношения исходных реагентов в угольно-смоляной пасте, %

Сырье	Связующее	Пластификатор	Вода	Связующее / сырье
53	18	8	21	25/75

Результаты испытания полученных карбонизованных гранул в сравнении с коммерческим углем марки АГ-3 приведены в табл. 5.

Таблица 5

Физико-химических характеристики гранул

Показатель	АГУ-Ш-1	АГУ-Ш-2	АГ-3
Адсорбционная активность по йоду, %	29,5	35,4	40
Массовая доля золы, %	12,9	12,3	13-14
Прочность	86,5	88,6	86,9
Суммарный объем пор по воде, см ³ /г	0,39	0,44	0,45

Из анализа табл. 5 видно, что зольность полученных образцов ниже чем для АГ-3, а суммарный объем пор по воде АГУ-Ш-2 и прочность полученных гранул сопоставимы с АГ-3. Адсорбционная активность по йоду полученных образцов на 5–6 раза выше, чем у исходного кокса.

Выводы

В результате проведенных работ получены АГУ-Ш. Определены оптимальные составы связующих материалов. Определены физико-химические характеристики. Установлено, что сорбционные и эксплуатационные характеристики исследованных адсорбентов сопоставимы, а по некоторым показателям превосходят коммерческий активированный уголь марки АГ-3.

Список источников

1. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч. 1. СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2002. С. 521–533.
2. Чучалина А. Д. Получение гранулированных активных углей с использованием в качестве связующих остаточных продуктов нефтепереработки и нефтехимии: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07. Пермь, 2018. 169 с.
3. Ахметжанов Б. А., Уметалиев Н. Б., Жданкин А. А. Опыт и этапы диверсификации угольного производства АО «Шубарколь Комир» // Горный журнал Казахстана. 2011. № 1. С. 38–40.
4. Материалы по удельным выбросам веществ в атмосферу коксохимических производств востока и Центра СССР. М.: Минчермет СССР, 1987.
5. Методические указания по определению неорганизованных выбросов. Свердловск, 1987.
6. Umirbekova Zh. T., Atchabarova A. A., Kishibayev K. K., Tokpayev R. R., Nechipurenko S. V., Efremov S. A., Yergeshev A. R., Gosteva A. N. The obtaining and investigation of physical and chemical properties of carbon materials based on power-generating raw materials RK // NEWS of the Academy of Sciences of the republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology. 2018. № 4 (430). P. 30–35.
7. Мухин В. М., Киреев С. Г., Курилкин А. А. Способ получения активного угля. Патент РФ № 2449947. Опубл. 10.05.2012 г.; Бюл. № 13.
8. Курилкин А. А., Мухин В. М. Получение активных углей по технологии ускоренного формирования пористой структуры и исследование их адсорбционных свойств // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28, № 5. С. 33–36.

References

1. *Novyy spravochnik khimika i tekhnologa. Syr'e i produkty promyshlennosti organicheskikh i neorganicheskikh veshhestv* [New reference book for chemists and technologists. Raw materials and products of the industry of organic and inorganic substances]. Ch. 1. Saint Petersburg, ANO NPO "Professional", 2002, pp. 521–533. (In Russ.).
2. Chuchalina A. D. *Poluchenie granulirovannykh aktivnykh uglej s ispol'zovaniem v kachestve svyazuyushchikh ostatochnykh produktov neftepererabotki i neftekhimii: dis. ... kand. tekhn. nauk: 05.17.07* [Obtaining granular activated carbons using residual products of oil refining and petrochemistry as binders: dis. ... cand. tech. sciences: 05.17.07]. Perm, 2018, 169 p.
3. Akhmetzhanov B. A., Umetaliev N. B., Zhdankin A. A. Opyt i etapy diversifikaczii ugol'nogo proizvodstva AO "Shubarkol' Komir" [Experience and stages of diversification of coal production of Shubarkol Komir JSC]. *Gornyy zhurnal Kazakhstana* [Mining Journal of Kazakhstan], 2011, No. 1, pp. 38–40. (In Russ.).
4. *Materialy po udel'nykh vybrosam veshhestv v atmosferu koksokhimicheskikh proizvodstv vostoka i centra SSSR* [Materials on specific emissions of substances into the atmosphere of coke production plants in the East and the Center of the USSR]. Moscow, Minchermet SSSR, 1987. (In Russ.).
5. *Metodicheskie ukazaniya po opredeleniyu neorganizovannykh vybrosov* [Guidelines for the determination of fugitive emissions]. Sverdlovsk, 1987. (In Russ.).
6. Umirbekova Zh. T., Atchabarova A. A., Kishibayev K. K., Tokpayev R. R., Nechipurenko S. V., Efremov S. A., Yergeshev A. R., Gosteva A. N. The obtaining and investigation of physical and chemical properties of carbon materials based on power-generating raw materials RK. *NEWS of the Academy of Sciences of the republic of Kazakhstan. Series Chemistry and Technology*, 2018, No. 4 (430), pp. 30–35.
7. Mukhin V. M., Kireev S. G., Kurilkin A. A. Sposob polucheniya aktivnogo uglya [Method for producing active carbon]. Patent RF No. 2449947. Publ. 10.05.2012 year. Bull. No. 13. (In Russ.).
8. Kurilkin A. A., Mukhin V. M. Poluchenie aktivnykh uglej po tekhnologii uskorennoogo formirovaniya poristoj struktury i issledovanie ikh adsorbcionnykh svoystv [Obtaining activated carbons using the technology of accelerated formation of a porous structure and the study of their adsorption properties]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2014, V. 28, No. 5, pp. 33–36. (In Russ.).

Информация об авторах

С. В. Нечипуренко — кандидат технических наук, заведующий лабораторией;

С. А. Ефремов — доктор химических наук, заместитель директора;

Д. Ж. Токмурзин — PhD (энергетическая инженерия), старший научный сотрудник;

А. К. Кайайдарова — магистр экологической инженерии, научный сотрудник.

Information about the authors

S. V. Nechipurenko — Candidate of Technical Sciences (PhD), Head of Laboratory;

S. A. Efremov — Dr. Sc. (Chemistry), Deputy Director;

D. Zh. Tokmurzin — PhD (Energy Engineering), Senior Researcher;

A. K. Kaiaidarova — MSc in Environmental Engineering, Research Fellow.

Статья поступила в редакцию 09.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 09.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 544 + 66.048.3
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.035

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ФТОРИСТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ КОЛУМБИТОВОГО И ЛОПАРИТОВОГО КОНЦЕНТРАТОВ

Александр Павлович Орлов¹, Владимир Борисович Щавелев², Екатерина Сергеевна Мигаенко³, Александр Всеволодович Смирнов⁴, Андрей Валерьевич Нечаев⁵

^{1–5}«ГК “Русредмет”», Санкт-Петербург, Россия

¹orlov.ostrov@yandex.ru

²shavelev.vladimir@yandex.ru

³emigaenko@rusredmet.ru

⁴asmirnov@rusredmet.ru

⁵anechaev@rusredmet.ru

Аннотация

Приведены результаты моделирования концентрирования фтористоводородной кислоты на примере переработки колумбитового и лопаритового концентратов. Показано, что при оптимизации процесса ректификации необходимо использовать модель парожидкостного равновесия electrolyte NRTL и использовать в качестве критерия оптимизации суммарные энергозатраты, идущие на разделение смеси. Изложена информация о проведении работ по извлечению безводного фтористого водорода из фтористоводородной кислоты.

Ключевые слова:

фтористоводородная кислота, парожидкостное равновесие, ректификация, оптимизация, фтористый водород, колумбит, лопарит

Для цитирования:

Концентрирование фтористоводородной кислоты при переработке колумбитового и лопаритового концентратов / А. П. Орлов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 197–201. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.035

Original article

CONCENTRATION OF HYDROFLUORIC ACID DURING PROCESSING COLUMBITE AND LOPARITE CONCENTRATES

Alexander P. Orlov¹, Vladimir B. Shchavelev², Ekaterina S. Migaenko³, Alexander V. Smirnov⁴, Andrey V. Nechaev⁵

^{1–5}“GK “Rusredmet”, Saint Petersburg, Russia

¹orlov.ostrov@yandex.ru

²shavelev.vladimir@yandex.ru

³emigaenko@rusredmet.ru

⁴asmirnov@rusredmet.ru

⁵anechaev@rusredmet.ru

Abstract

The results of modeling the concentration of hydrofluoric acid on the example of processing columbite and loparite concentrates are presented. It is shown that when optimizing the rectification process, it is necessary to use the electrolyte NRTL vapor-liquid equilibrium model and use the total energy consumption going to the separation of the mixture as an optimization criterion. The information about the work on the extraction of anhydrous hydrogen fluoride from hydrofluoric acid is presented.

Keywords:

hydrofluoric acid, vapor-liquid equilibrium, rectification, optimization, hydrogen fluoride, columbite, loparite

For citation:

Concentration of hydrofluoric acid during processing columbite and loparite concentrates / A. P. Orlov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 197–201. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.035

Введение

Проблема рационального использования фтористоводородной кислоты, широко применяемой в химической технологии, не теряет актуальности. С ней также тесно связаны вопросы захоронения фторсодержащих отходов и экологической опасности действующих производств.

В настоящее время основным способом переработки колумбитового концентрата и других ниобий- и танталсодержащих материалов в отечественной и зарубежной практике является разложение их фтористоводородной кислотой [1]. В ходе технологического процесса происходит разбавление фтористоводородной кислоты ниже 30 % мас., и для организации ее комплексного использования необходимо ее концентрирование.

Проблемой является также образование в технологических процессах сточных вод, нуждающихся в дополнительной очистке до требований санитарных норм.

В качестве способа концентрирования фтористоводородной кислоты выбран метод ректификации.

Фтористый водород и вода образуют отрицательный азеотроп [2] с точкой максимума температуры кипения 112,4 °С при атмосферном давлении с содержанием фтористого водорода 38,29 % мас. и околоазеотропной областью в пределах 30÷40 % мас. фтористого водорода с температурами кипения смеси в этой области 111÷112, 4÷112 °С.

Область азеотропа выражена нечётко, сильно сглажена и растянута, без характерного для азеотропов максимума. В азеотропной и околоазеотропной области при значительном изменении состава жидкой фазы (содержание фтористого водорода 30÷40 % мас.) изменение температуры крайне незначительно и составляет максимум 1,4 °С. Вследствие этого, в этой области затруднено проведение процесса ректификации.

Цель настоящей работы — нахождение оптимальных условий концентрирования фтористоводородной кислоты методом ректификации с использованием метода математического моделирования процесса, реализуемого программным комплексом ChemCad, и выполнение поисковых исследований получения фтористого водорода из фтористоводородной кислоты.

Результаты

В нашем случае, исходя из физико-химических свойств азеотропа, при концентрировании разбавленной фтористоводородной кислоты ректификацией, содержащей фтористого водорода менее 38,29 % мас., в качестве дистиллята будет получена вода с примесями фтористого водорода в тех или иных количествах в зависимости от режима проведения процесса и кубовый продукт, отвечающий по составу азеотропа (38,29 % мас. HF) или близкому к нему составу.

При переработке колумбитового концентрата использующаяся для вскрытия исходного сырья фтористоводородная кислота имеет особое значение. Затраты на нее являются одним из основных ценообразующих факторов производства готовых продуктов — пентаоксидов ниобия и тантала. Поэтому важной задачей является регенерация и возвращение в производственный процесс разбавленной фтористоводородной кислоты, образующейся в процессе переработки [3].

Концентрирование фтористоводородной кислоты методом ректификации

Основой процесса моделирования являются экспериментальные данные по парожидкостному равновесию системы HF – H₂O. Экспериментальные исследования по парожидкостному равновесию для системы фтористый водород — вода приведены в трёх основных источниках [2, 4, 5].

Получение наиболее достоверных данных при моделировании процесса обуславливается правильностью выбора термодинамической модели парожидкостного равновесия. Для системы, состоящей из фтористого водорода и воды, программа ChemCad позволяет в принципе вести расчеты двумя способами: 1) использовать аппроксимацию экспериментальных данных, приведённых в работе [5], с использованием термодинамической модели NRTL (Non Random Two Liquid model) с получением параметров бинарного взаимодействия компонентов (BIPs); 2) использование имеющихся в базе данных ChemCad равновесия для смеси (HF + H₂O) и BIPs на основе термодинамической модели electrolyte NRTL (eNRTL).

Для выбора модели, в которой будут осуществляться дальнейшие вычисления, было проведено сравнение экспериментальных данных [4], полученных при атмосферном давлении (температуры, составов жидкой и паровой фаз) с данными, рассчитанными программой. Результат сопоставления приведен в табл. 1.

Из данных, приведённых в табл. 1, следует, что модель electrolyte NRTL описывает парожидкостное равновесие в системе HF – H₂O с меньшими погрешностями.

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные данные
 по парожидкостному равновесию в системе HF – H₂O

P, атм	Эксперимент			Модель							
	T, °C	x, мас. д.	y, мас. д.	electrolyte NRTL				NRTL			
				T, °C	Отн. погр., %	y, мас. д.	Отн. погр., %	T, °C	Отн. погр., %	y, мас. д.	Отн. погр., %
1	101,6	0,0547	0,0087	101,2	0,39	0,0092	5,86	101,6	0,0	0,0056	36,2
1	102,8	0,1013	0,0203	102,3	0,49	0,0174	14,24	103,4	0,6	0,0161	20,6
1	106,8	0,2062	0,0706	106,7	0,09	0,0667	5,52	108,4	1,5	0,0821	16,3
1	108,4	0,2471	0,1163	108,9	0,46	0,1106	4,91	110,2	1,7	0,1350	16,1
1	110,3	0,3012	0,1947	111,4	1,00	0,2029	4,22	112,0	1,5	0,2382	22,4
1	111,7	0,3622	0,3282	112,7	0,90	0,3588	9,34	112,3	0,5	0,4006	22,1
1	112,0	0,3682	0,3442	112,7	0,63	0,3076	10,65	112,2	0,2	0,4186	21,6
1	112,1	0,3763	0,3644	112,7	0,54	0,3654	0,26	112,0	0,1	0,4433	21,7
1	112,3	0,3824	0,3817	112,6	0,27	0,4205	10,16	111,9	0,4	0,4622	21,1
1	112,4	0,3829	0,3828	112,6	0,18	0,4220	10,25	111,9	0,4	0,4637	21,1
1	112,1	0,3911	0,4112	112,4	0,27	0,4480	8,95	111,6	0,4	0,4893	19,0
1	111,4	0,4222	0,5012	111,2	0,18	0,5489	9,51	110,0	1,3	0,5869	17,1
1	108,7	0,4701	0,6572	107,5	1,10	0,6988	6,33	106,0	2,5	0,7273	10,7
1	101,7	0,5292	0,8261	99,8	1,87	0,8461	2,42	98,5	3,1	0,8607	4,2
1	98,9	0,5482	0,8741	96,7	2,22	0,8811	0,80	95,5	3,4	0,8920	2,0
1	90,9	0,5862	0,9291	89,7	1,32	0,9332	0,44	89,1	2,0	0,9387	1,0
1	86,6	0,6072	0,9621	85,6	1,15	0,9530	0,95	85,4	1,4	0,9567	0,6
1	79,0	0,6413	0,9629	78,7	0,44	0,9747	1,23	79,1	0,1	0,9766	1,4
1	74,6	0,6622	0,987	74,4	0,27	0,9832	0,38	75,2	0,7	0,9845	0,3
1	61,6	0,7202	0,988	62,5	1,53	0,9953	0,73	64,2	4,2	0,9958	0,8
1	45,1	0,8141	0,993	44,7	0,97	0,9996	0,67	46,6	3,3	0,9998	0,7
1	33,5	0,8901	0,995	32,0	4,58	1,0000	0,50	33,1	1,2	1,0000	0,5
Среднее					±0,95		±4,9		±1,4		±12,6

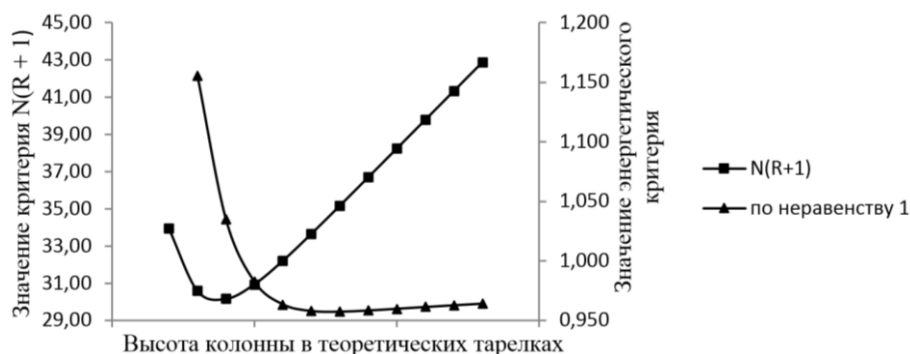
Оптимальное число теоретических тарелок определялось с помощью двух критериев оптимизации, один из которых использует оценку числа тарелок и зависящего от него флегмового числа, другой — суммарные энергетические затраты, идущие на разделение смеси.

Первый критерий оценивает параметр $N(R + 1)$, где N — число тарелок, R — флегмовое число. Второму критерию соответствует следующее неравенство [6]:

$$\frac{\sum Q_{n-1} / \sum Q_n}{n/n - 1} < 1, \quad (1)$$

где $\sum Q_n$ — суммарные затраты для колонны высотой n теоретических тарелок; $\sum Q_{n-1}$ — суммарные затраты для колонны высотой $n-1$; n — высота колонны на текущем шаге увеличения высоты; $n-1$ — высота колонны на предыдущем шаге увеличения высоты.

Графики зависимости расчетной высоты колонны от выбираемого критерия оптимизации после определения оптимального расположения тарелки питания приведены на рисунке.



Графики зависимости значений критериев от высоты колонны

Выполненный анализ влияния вида критерия на характеристики ректификационной колонны показывает, что предпочтительно в качестве критерия оптимизации необходимо выбирать энергетический критерий, отвечающий суммарным энергетическим затратам.

После нахождения оптимальных параметров ректификационной колонны был выполнен расчет тепловых затрат на проведение процесса концентрирования фтористого водорода в поступающей на разделение фтористоводородной кислоте. При вычислении энергетических затрат учитывался нагрев сырья, поступающего на разделение, испарение продуктов в кубе колонны, конденсация продуктов в дефлегматоре и охлаждение кубовой жидкости и воды, отбираемой из дефлегматора.

Результаты концентрирования с выполненными расчётами энергетических затрат представлены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость суммарных тепловых нагрузок колонны
и удельных электроэнергетических затрат
от исходного содержания фтористого водорода в кислоте

Содержание HF		Суммарная тепловая нагрузка, Гкал/ч	Удельные тепловые затраты на количество выделяемого HF, Гкал/кг HF
в исходной кислоте, % мас.	в дистилляте		
1	0,000001	2 549	25,438
5	0,000001	2 261	4,513
10	0,000001	1 901	1,896
15	0,000001	1 541	1,025
20	0,000005	1 181	0,589
21	0,000018	1 109	0,493
22	0,000001	1,259	0,571
23	0,000001	1 373	0,595
25	0,000001	1 157	0,462
30	0,000001	1 258	0,418

Анализ полученных результатов показал, что концентрирование водного раствора фтористого водорода, содержащего фтористого водорода менее 7 % мас., сопровождается резким увеличением удельных тепловых затрат на осуществление этого процесса.

Получения фтористого водорода из фтористоводородной кислоты

Комплексная переработка фтористого водорода в производствах, использующих его в качестве сырья, делает необходимым поиск возможности извлечения безводного фтористого водорода из его водных растворов. В настоящей работе на основании лабораторных исследований выполнено математическое моделирование двух выбранных технологических направлений переработки фтористоводородной кислоты с извлечением безводного фтористого водорода.

Моделирование процессов показало возможность их реализации только при организации разработанной оптимальной рециркуляции образующихся промежуточных составов. Выявлена необходимость в разработке оригинального технологического оборудования.

Исследования будут продолжены и опубликованы после патентования выявленных отличительных особенностей разрабатываемых технологий.

Выводы

Исследована возможность концентрирования ректификацией фтористоводородной кислоты, разбавляемой в ходе переработки, для рецикла ее на стадию вскрытия колумбитового концентрата или гидратного кека, образующегося при азотнокислотно-фторидной технологии переработки лопаритового концентрата [7].

Установлено, что для математического моделирования процесса ректификации фтористоводородной кислоты с помощью программы ChemCad наиболее подходит модель парожидкостного равновесия electrolyte NRTL с использованием имеющихся в программе ChemCad параметров бинарного взаимодействия (VIPs) для этой термодинамической системы.

Определено, что при оптимизации процесса ректификации необходимо использовать критерий минимума энергозатрат, идущих на разделение азеотропной смеси. Показано, что при снижении содержания

фтористого водорода в кислоте менее 7 % эффективность процесса снижается за счет резкого возрастания удельных тепловых затрат относительно количества выделяемого фтористого водорода.

На основании лабораторных исследований по выделению безводного фтористого водорода из фтористоводородной кислоты выполнено моделирование процесса. Показана возможность реализации процесса только при организации предложенной оптимальной рециркуляции образующихся промежуточных составов.

Список источников

1. Зеликман А. Н., Коршунов Б. Г., Елютин А. В., Захаров А. М. Ниобий и тантал. М.: Metallurgiya, 1990. 296 с.
2. Vieveg R. Examination of the system HF-H₂O // Chem. Technol. (Berlin). 1963. Vol. 15 (12). P. 734–740.
3. Заявка № 2022111497/04(024198) РФ, МПК C01B7/19 (2006.01). Способ концентрирования фтористоводородной кислоты / заявитель ЗАО «ТЕХНОИНВЕСТ АЛЪЯНС», заявл. 27.04.2022
4. Munter P. A., Aepli O. T., Kossatz R. A. Hydrofluoric acid-water and Hydrofluoric acid-hydrofluosilicic acid-water // Ind. Eng. Chem. 1947. Vol. 39 (3). P. 427–431.
5. Miki N., Maeno M., Maruhashi K., Ohmi T. Vapor-Liquid Equilibrium of the Binary System HF-H₂O Extending to Extremely Anhydrous Hydrogen Fluoride // J. Electrochem. Soc. 1990. Vol. 137 (3). P. 787–790.
6. Перерва О. В., Гартман Т. Н. Компьютерное моделирование статических и динамических режимов работы ректификационных установок: практическое руководство для технологов и проектировщиков. М: ДеЛи плюс, 2016. 206 с.
7. Поляков Е. Г., Нечаев А. В., Смирнов А. В. Metallurgiya redkozemel'nykh metallov. М.: Metallurgiya, 2018. 732 с.

References

1. Zelikman A. N., Korshunov B. G., Elyutin A. V., Zaharov A. M. *Niobij i tantal* [Niobium and tantalum]. Moscow, Metallurgiya, 1990, 296 p. (In Russ.).
2. Vieveg R. Examination of the system HF-H₂O. *Chem. Technol. (Berlin)*, 1963, Vol. 15, No. 12, pp. 734–740.
3. Appl. No. 2022111497/04(024198) RU, IPC C01B7/19 (2006.01). *Sposob koncentrirvaniya fluoristovodorodnoj kisloty* [Method of concentrating hydrofluoric acid]. Applicant ZAO TEKHNOINVEST AL'YANS, date of filing 27.04.2022 (In Russ.).
4. Munter P. A., Aepli O. T., Kossatz R. A. Hydrofluoric acid-water and Hydrofluoric acid-hydrofluosilicic acid-water. *Ind. Eng. Chem.*, 1947, Vol. 39, No 3, pp. 427–431.
5. Miki N., Maeno M., Maruhashi K., Ohmi T. Vapor-Liquid Equilibrium of the Binary System HF-H₂O Extending to Extremely Anhydrous Hydrogen Fluoride. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, Vol. 137, No 3, pp. 787–790.
6. Pererva O. V., Gartman T. N. *Komp'yuternoe modelirovanie staticheskikh i dinamicheskikh rezhimov raboty rektifikacionnykh ustanovok: prakticheskoe rukovodstvo dlya tekhnologov i proektirovshchikov* [Computer modeling of static and dynamic modes of operation of rectification plants: a practical guide for technologists and designers]. Moscow, DeLi plus, 2016, 206 p. (In Russ.).
7. Polyakov E. G., Nechaev A. V., Smirnov A. V. *Metallurgiya redkozemel'nykh metallov* [Metallurgy of rare earth metals]. Moscow, Metallurgiya, 2018, 732 p. (In Russ.).

Информация об авторах

А. П. Орлов — кандидат технических наук, ведущий инженер-технолог;

В. Б. Щавелев — кандидат технических наук, научный консультант;

Е. С. Мигаенко — старший инженер-технолог;

А. В. Смирнов — кандидат технических наук, руководитель НИЦ;

А. В. Нечаев — кандидат технических наук, генеральный директор.

Information about the authors

A. P. Orlov — PhD (Engineering), lead process-engineer;

V. B. Shchavalev — PhD (Engineering), scientific consultant;

E. S. Migaenko — senior process-engineer;

A. V. Smirnov — PhD (Engineering), head of the R & D department;

A. V. Nechaev — PhD (Engineering), CEO.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 622.766.772:553.636:553.493.541
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.036

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВ ПЕРЕРАБОТКИ КОР ВЫВЕТРИВАНИЯ КАРБОНАТИТОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ТОВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИОБИЯ

Наталья Анатольевна Пермякова¹, Елена Германовна Лихникевич²

^{1, 2}*Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья
имени Н. М. Федоровского, Москва, Россия*

¹*permyakova@vims-geo.ru*

²*likhnikievich@vims-geo.ru*

Аннотация

Показана перспективность переработки руд отечественных месторождений кор выветривания карбонатитов как одного из главных сырьевых источников ниобия. Вариативность предложенных технологических решений по их переработке делает возможным получение широкого спектра востребованной ниобиевой продукции.

Ключевые слова:

коры выветривания карбонатитов, пирохлоровый концентрат, пентаоксид ниобия, феррониобий, экстрактивное выщелачивание, сульфатизация, термохимическая переработка

Для цитирования:

Пермякова Н. А., Лихникевич Е. Г. Технологическая оценка перспектив переработки кор выветривания карбонатитов с получением товарных соединений ниобия // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 202–206. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.036

Original article

TECHNOLOGICAL ASSESSMENT OF PROSPECTS FOR PROCESSING OF CARBONATITE WEATHERING CORE TO PRODUCE COMMERCIAL NIOBIUM COMPOUNDS

Nataliya A. Permyakova¹, Elena G. Likhnikievich²

^{1, 2}*All-Russian Scientific-Research Institute of Mineral Resources named after N. M. Fedorovsky, Moscow, Russia*

¹*permyakova@vims-geo.ru*

²*likhnikievich@vims-geo.ru*

Abstract

The article shows prospects of processing ores of national deposits of carbonatite weathering crusts, which are one of the main raw materials sources of niobium. The variability of the proposed technological solutions for their processing makes it possible to obtain a wide range of niobium products in demand.

Keywords:

carbonate weathering crust, pyrochlore concentrate, niobium pentoxide, ferroniobium, extractive leaching, sulfatization, thermochemical processing

For citation:

Permyakova N. A., Likhnikievich E. G. Technological assessment of prospects for processing of carbonatite weathering core to produce commercial niobium compounds // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 202–206. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.036

Введение

Коры выветривания карбонатитов (КВК) являются главным геолого-промышленным типом в минерально-сырьевой базе ниобия. По данным Bloomberg, ежегодный спрос на ниобий в мире превышает 100 тыс. т. Примерно 90 % ниобия в виде ферросплава (феррониобий) потребляется сталелитейной промышленностью. В Стратегии развития металлургической промышленности РФ до 2030 года отмечается, что свыше 95 % феррониобия традиционно импортируется в РФ из Бразилии [1]. Сегодня в условиях нестабильной геополитической ситуации в мире Бразилия значительно снижает экспорт феррониобия в Россию, при этом для удовлетворения текущих годовых потребностей российской металлургии, по оценке Минпромторга, необходимо более 3000–3500 т феррониобия [2]. Ввиду развития наукоемких, высокотехнологичных и инновационных отраслей следует учитывать возрастающий спрос на другие виды ниобиевой продукции (пентаоксид ниобия, металлический ниобий, высокочистые ниобиевые сплавы). Снижение импортозависимости и получение востребованной ниобиевой продукции возможно при освоении отечественных месторождений КВК с использованием рациональных и эффективных технологий их переработки.

Целью работы являлась выдача рекомендаций технологического характера по переработке руд КВК на основании разработанных технологий их переработки для получения товарных соединений ниобия.

Результаты и обсуждения

Коры выветривания карбонатитов представляют один из главных геолого-промышленных типов редкометалльных руд. Это уникальная рудоконцентрирующая геохимическая система, значительно превосходящая по ресурсам и содержанию редких металлов почти все известные типы месторождений. Одной из существенных особенностей КВК является их комплексность: наряду с высокими содержаниями ниобия, редкоземельных металлов (РЗМ), фосфора, тантала, они обогащены железом, марганцем, ванадием и др.

С корами выветривания карбонатитов связана обширная группа редкометалльных и фосфатных месторождений, различающихся по составу, характеру рудоносности, условиям формирования, масштабам оруденения, минералого-технологическим особенностям и качеству руд. Это позволяет говорить о неоднородности данной рудной формации и выделить три главных генетических типа месторождений КВК (табл. 1) [3]: месторождения гидрослюдистых КВК; месторождения латеритных КВК; месторождения эпигенетически измененных латеритных КВК.

Таблица 1

Генетическая классификация месторождений КВК

Тип	Примеры	Характерные минералы КВК (главные рудные минералы)
Гидрослюдистые	Анджико (Бразилия) Белозиминское (Россия) Татарское (Россия)	<i>Апатит</i> , гетит, гидрофлогопит, <i>вермикулит</i> , щелочные амфиболы, магнетит, <i>пирохлор</i> , <i>колумбит</i> , бадделейт, монацит
Латеритные	Араша (Бразилия) Каталан (Бразилия) Лагос (Бразилия) Чуктуконское (Россия) Маунт Вельд (Австралия)	Гетит, гематит, псиломелан, пиролюзит, <i>флоренсит</i> , <i>барит</i> , <i>монацит</i> , <i>Sr-, Ba-, Pb-, Cs-пирохлоры</i> , горсейксит, церианит, франколит
Эпигенетически измененные	Томторское (Россия)	Каолинит, <i>флоренсит</i> , гоэцит, <i>монацит</i> , анатаз, <i>Sr-, Ba-, Pb-, Cs-пирохлоры</i>

Государственным балансом России учтены запасы ниобия на четырех месторождениях КВК (табл. 2).

Таблица 2

Ниобиевые месторождения КВК

Геолого-промышленный тип	Месторождение (степень промышленного освоения)	Содержание в руде Nb ₂ O ₅ , %	Ценные и попутные компоненты	Балансовые запасы Nb ₂ O ₅ в КВК на 01.01.2022 г.
Фосфор-ниобиевый в гидрослюдистых КВК	Белозиминское (детальная разведка; на балансе основная часть запасов; велась опытная добыча)	0,2–0,8	Σ REE, Ta, P, U, Zr	Всего 1 168 160 т (кат. А + В + С1) 665 475 т (кат. С2) Забалансовые запасы: 434 461 т 23,67 % КВК от запасов ниобия в России
Ниобий-редкоземельный в латеритных КВК	Чуктуконское (проведены ГРП; нераспределенный фонд недр)	0,8–2,0	Σ REE, Mn, P, Fe	
Ниобиевый в КВК и щелочных метосоматитов зон региональных разломов	Татарское (детальная разведка; до 2013 г. разрабатывалось ОАО «Стальмаг»)	0,4–0,8	P, Fe	
Скандий-редкоземельно-ниобиевый в переотложенных и эпигенетически измененных КВК	Томторское, участок «Буранный» (подготавливается к освоению — проектирование)	4,0–8,0	Σ REE, P, Sc	

Перспектива переработки руд отечественных месторождений КВК определяется технологическими решениями, обеспечивающими получение высоколиквидных ниобиевых продуктов. Основным сырьем для получения ниобиевой продукции являются пироклоровые концентраты, которые по химическому составу должны отвечать требованиям ОСТ 48-37-72 (не менее 38 % $\Sigma(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$ и не более (на 1 % $\Sigma(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_5$) 0,0025 P; 0,003 S; 0,32 TiO_2 ; 0,32 SiO_2 ; < 1 влаги). При получении пироклоровых концентратов некондиционного качества необходима их химическая доводка для кондиционирования по лимитируемым примесным компонентам.

Выбор технологии переработки руд КВК связан с генетической принадлежностью месторождения, а именно с его специфическими особенностями минерального состава, текстурно-структурными характеристиками и набором полезных компонентов.

Гидрослюдистые КВК (Белозиминское, Татарское месторождения) представлены апатит-пироклоровыми рудами в остаточных охристых продуктах выветривания. Руды обычно имеют комплексный фосфатно-редкометалльный состав, главными рудными минералами которых являются пироклор, колумбит и апатит. По минералого-технологическим свойствам руды относятся к легкообогатимым.

Для обогащения охристых руд *Белозиминского месторождения* разработана комбинированная гравитационно-флотационная схема с использованием мокрой и сухой магнитной сепарации. Получаемый пироклоровый концентрат (40,9 % Nb_2O_5 , 27,1 % Fe_2O_3 , 4,51 % P_2O_5 , 0,25 % Th, 0,064 % U) является некондиционным по содержанию фосфора и радионуклидов. Для удаления из него примесных компонентов может быть рекомендован способ спекания с известняком и хлоридом кальция. Последующее кислотное выщелачивание спека обеспечивает получение кондиционного пироклорового концентрата (59,6 % Nb_2O_5) [4–6] для выплавки феррониобия, а также способ кислотного выщелачивания в сочетании с низкотемпературной сульфатизацией для получения пентаоксида ниобия (88–96 % Nb_2O_5) [7].

Руды *Татарского месторождения* эффективно обогащаются по комбинированной технологии, включающей гравитационно-флотационные методы на стадии первичного обогащения и магнитно-гравитационные способы на доводочных операциях, с получением некондиционного пироклорового концентрата. Кондиционирование пироклорового концентрата (обесфосфоривание) осуществляется солянокислотной обработкой. Ниобийсодержащим продуктом переработки является *высокосортный пироклоровый концентрат (63–64 % Nb_2O_5)*, пригодный для производства феррониобия и ниобийсодержащих сплавов.

Профиль **латеритных КВК Чуктуконского месторождения** имеет зональное строение: большая его часть сформирована тонкодисперсными охрами железо-марганцевого состава, в которых в значительном количестве присутствуют барит, монацит, минералы группы крандаллита, церианит, Sr-, Ba-, Ce-пироклор. Высокая дисперсность монацита, минералов группы крандаллита, их тесные сростания с гидроксидами железа (для минералов группы крандаллита также с каолинитом и между собой), сложные типы сростаний пироклора (коррозионные) с гидроксидами железа, повышенная хрупкость пироклора, склонность к переизмельчению обуславливают невозможность использовать механические методы обогащения, и комплексное извлечение ценных компонентов из этих руд возможно гидрометаллургическими способами. Ниобий может быть извлечён из кека (1,6 % Nb_2O_5), полученного после автоклавного азотнокислотного вскрытия исходной руды [8], экстрактивным выщелачиванием [9]. Совмещение операций фторидно-сульфатного выщелачивания кека и жидкостной экстракции в одну стадию обеспечивает получение пентаоксида ниобия (87,9 % Nb_2O_5), соответствующего требованиям ТУ 1763-019-00545484-2000.

Томторское месторождение представлено фосфатно-редкоземельными рудами, сформированными каолинит-крандаллитовым, сидеритовым, гетитовым и франколитовым горизонтами. Руды отличаются рядом индивидуальных свойств, обусловленных их образованием в условиях **переотложенной коры выветривания** при значительной роли **эпигенетических процессов**. Специфика вещественного состава, чрезвычайно тесная ассоциация минералов, изменчивость физико-химических свойств одноименных минералов в связи с их переменным составом и присутствием микровключений других минералов практически исключают возможность переработки руд традиционными методами обогащения. При последовательном щелочно-кислотном вскрытии исходной руды ниобий концентрируется в нерастворимом ниобийсодержащем остатке (38,4 % Nb_2O_5), который может быть переработан по двум вариантам [10, 11]: сульфатизация с последующей экстракционной переработкой раствора

с получением пентаоксида ниобия (98,9 % Nb₂O₅, марка НБО-М ТУ 48-4-458-84) либо кондиционирование ниобийсодержащего остатка спеканием с известняком и хлоридом кальция с получением кондиционного пирохлорового концентрата (55,4 % Nb₂O₅).

Выводы

Технологическая оценка способов переработки руд КВК показала, что они обладают значительным потенциалом для того, чтобы в ближайшей перспективе занять лидирующее положение в производстве ниобиевой продукции. Вариативность предложенных технологических решений по переработке руд КВК делает возможным получение широкого спектра востребованных товарных ниобийсодержащих продуктов.

Список источников

1. Распоряжение Правительства РФ «Об утверждении Стратегии развития металлургической промышленности РФ на период до 2030 г.». 2022. № 4260-р.
2. Милькин В., Николаев Н., Волобуев А. Россия столкнулась с необходимостью создать свою добычу редких металлов [Электронный ресурс] // Ведомости. Бизнес. URL: <https://vedomosti.ru.turbopages.org/vedomosti.ru/s/business/articles/2022/09/13/940517-sozdat-dobichu-redkih-metallov> (дата обращения: 15.12.2022).
3. Минералогия кор выветривания карбонатитов: Метод. руководство / А. В. Лапин [и др.]. М.: ГЕОКАРТ: ГЕОС, 2011. 308 с.
4. Лихникевич Е. Г., Лебедева Ю. И. Особенности термохимической переработки пирохлоровых концентратов // Разведка и охрана недр. 2014. № 1. С. 46–48.
5. Лихникевич Е. Г. Дезактивация пирохлоровых концентратов // Разведка и охрана недр. 2015. № 5. С. 57–58.
6. Особенности кондиционирования пирохлорового концентрата обогащения руд коры выветривания Белозиминского месторождения для использования в ферросплавной промышленности / Е. Г. Лихникевич [и др.] // Научные основы и современные процессы комплексной переработки труднообогатимого минерального сырья (Плаксинские чтения — 2010): матер. междунар. совещ. (Казань, 13–18 сентября 2010 г.). Казань: ООО «Московский издательский дом», 2010. С. 328–331.
7. Лихникевич Е. Г., Лебедева Ю. И., Ануфриева С. И. Минералогические аспекты сульфатизации пирохлоровых концентратов с повышенным содержанием силикатных и алюмосиликатных фаз // Разведка и охрана недр. 2014. № 11. С. 42–46.
8. Пермякова Н. А., Цыганкова М. В., Лысакова Е. И. Извлечение ниобия при комплексной переработке пирохлор-монацит-гётитовых руд // Цветные металлы. 2021. № 3. С. 35–41.
9. Пат. 2717421 Российская Федерация, МПК C22B 34/24, 3/06. Способ извлечения ниобия из кеков от выщелачивания комплексного редкометалльного сырья сложного состава / Пермякова Н. А., Цыганкова М. В., Лысакова Е. И.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «МИРЭА — Российский технологический университет». № 2019142655/19; заявл. 20.12.2019; опубл. 23.03.2020, Бюл. № 9. 7 с.
10. Комплексный подход к технологической оценке редкометалльных руд Томторского рудного поля / С. И. Ануфриева [и др.] // Роль геохимии в развитии минерально-сырьевой базы ТПИ. Прогноз, поиски, оценка и инновационные технологии освоения редкометалльных объектов: тез. докл. всероссийской науч.-практ. конф. с междунар. участием (ФГУП «ИМГРЭ») (Москва, 24–25 ноября 2016 г.). М.: ИМГРЭ, 2016. С. 163–164.
11. Ануфриева С. И., Лихникевич Е. Г. Технологические проблемы комплексной переработки руд Томторского рудного поля // Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов: сб. материалов III всероссийской науч. конф. с междунар. участием (Апатиты, 18–20 апреля 2018 г.). Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2018. С. 115–117.

References

1. Rasporyazhenie Pravitel'stva RF "Ob utverzhdenii Strategii razvitiya metallurgicheskoy promyshlennosti RF na period do 2030 g." [Order of the Government of the Russian Federation "On approval of the Strategy for the development of the metallurgical industry of the Russian Federation for the period up to 2030"], 2022. No. 4260-p. (In Russ.).
2. Mil'kin V., Nikolaev N., Volobuev A. *Possiya stolknulas' s neobhodimost'yu sozdat' svoju dobychu redkih metallov* [Russia faces the need to create its own production of rare metals]. *Vedomosti. Biznes* [Vedomosti. Business]. (In Russ.). Available at: <https://vedomosti.ru.turbopages.org/vedomosti.ru/s/business/articles/2022/09/13/940517-sozdat-dobichu-redkih-metallov> (accessed 15.12.2022).
3. Lapin A. V., Tolstov A. V., Ploshko V. V., Chemizova L. N., Sorokina T. I. *Minerageniya kor vyvetrivaniya karbonatitov: metodicheskoe rukovodstvo* [Minerageny of the weathering crust of carbonatites: methodological guidance]. Moscow, Geokart, 2011, 308 p. (In Russ.).

4. Likhnikovich E. G., Lebedeva Y. I. Osobennosti termochimicheskoy pererabotki pirohlorovykh kontsentratsiy [Features of thermochemical processing of pyrochlor concentrates]. *Razvedka i ohrana nedr* [Exploration and protection of mineral resources], 2014, No. 1, pp. 46–48. (In Russ.).
5. Likhnikovich E. G. *Dezaktivatsiya pirohlorovykh koncentratov* [Deactivation of pyrochlor concentrates]. *Razvedka i ohrana nedr* [Exploration and protection of mineral resources], 2015, No. 5, pp. 57–58. (In Russ.).
6. Likhnikovich E. G. et al. Osobennosti kondizionirovaniya pirohlorovogo koncentrata obogascheniya rud kory vyvetrivaniya Beloziminskogo mestorozhdeniya dlya ispol'zovaniya v ferrosplavnoi promyshlennosti [Features of control of pyrochlor concentrate of ore enrichment of the weathering crust of the Beloziminsk deposit for its use in the ferroalloy industry]. *Nauchnye osnovy i sovremennyye processy kompleksnoi pererabotki trudnoobogatimogo mineral'nogo syr'ya (Plaksinskie chteniya — 2010): materialy mezhdunarodnogo soveshaniya (Kazan', 13–18 sentyabrya 2010 g.)* [Scientific foundations and modern processes of complex processing of hard-to-enrich mineral raw materials (Plaksin Readings — 2010): materials of the international meeting]. Kazan, OOO “Moscow publishing house”, 2010, pp. 328–331. (In Russ.).
7. Likhnikovich E. G., Lebedeva Y. I., Anufrieva S. I. Mineralogicheskie aspekty sulfatizatsii pirohlorovykh kontsentratsiy s povyshennym soderzhaniiem silicatnykh i alumosilicatnykh faz [Mineralogical aspects of sulfatization of pyrochlor concentrates with a high content of silicate and aluminosilicate phases]. *Razvedka i ohrana nedr* [Exploration and protection of mineral resources], 2014, No. 11, pp. 42–46. (In Russ.).
8. Permyakova N. A., Tsygankova M. V., Lysakova E. I. *Izvlechenie niobiya pri kompleksnoi pererabotke pirochlor-monazite-gyotitovykh rud* [Recovery of niobium during comprehensive processing of pyrochlor-monazite-goethite ores]. *Tsvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 2021, No. 3, pp. 35–41. (In Russ.).
9. Patent 2717421 Russian Federation, MPK C22B 34/24, 3/06. *Sposob izvlecheniya niobiya iz kekov ot vyschelachivaniya kompleksnogo redkometall'nogo syr'ya slozhnogo sostava* [Method of extraction of niobium from cakes from leaching of complex rare metal raw materials of complex composition]. Permyakova N. A., Tsygankova M. V., Lysakova E. I. Zayavitel' i patentoobladatel' FGBOU VO «MIREA – Rossiyskiy tehnologicheskii universitet» [Applicant and patentee MIREA — RUSSIAN TECHNOLOGICAL UNIVERSITY]. No 2019142655/19. Declared: 20.12.2019; published: 23.03.2020, bulletin № 9. pp. 7. (In Russ.).
10. Anufrieva S. I. et al. Kompleksnyy podhod k tehnologicheskoy otsenke redkometall'nykh rud Tomtorskogo rudnogo polya [An integrated approach to the technological assessment of rare metal ores of the Tomtorsk ore field]. *Rol' geokhimii v razvitiy mineral'no-syr'evoy bazy TPI. Prognoz, poiski, otsenka i innovatsionnye tehnologii osvoeniya redkometall'nykh ob'ektov: teziy dokladov vserossiyskoy nauchno-practicheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem (FGUP “IMGRE”) (Moskva, 24–25 noyabrya 2016 g.)* [The role of geochemistry in development of mineral resource base of solid minerals. Forecast, search, evaluation and innovative technologies for the development of rare metal objects: abstracts of the All-Russian scientific and practical conference with international participation]. Moscow, IMGRE, 2016, pp. 163–164. (In Russ.).
11. Anufrieva S. I., Likhnikovich E. G. Tehnologicheskie problemy kompleksnoi pererabotki rud Tomtorskogo rudnogo polya [Technological problems of complex processing of ores of the Tomtor ore field]. *Isslidovaniya i razrabotki v oblasti khimii i tehnologii funktsional'nykh materialov: sbornik materialov nauchnoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem (Apatity, 18–20 aprelya 2018 g.)* [Research and development in the field of chemistry and technology of functional materials: collection of materials of the III All-Russian scientific Conference with international participation]. Apatity, Izdatel'stvo Kol'skogo nauchnogo centra RAN, 2018, pp. 115–117. (In Russ.).

Информация об авторах

Н. А. Пермякова — ведущий специалист;

Е. Г. Лихникевич — доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

N. A. Permyakova — Leading expert;

E. G. Likhnikovich — Grand PhD in Geology and Mineralogy, chief scientist.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 546.882, 546.883
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.037

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА ТАНТАЛА ИЗ ТАНТАЛСОДЕРЖАЩИХ ОСТАТКОВ

Кирилл Алексеевич Поветкин¹, Михаил Леонидович Новиков², Александр Всеволодович Смирнов³, Андрей Валерьевич Нечаев⁴

^{1, 3, 4}«ГК «Русредмет»», Санкт-Петербург, Россия

²«ПКФ «Гефест»», Кировград, Россия

¹kprovetkin@rusredmet.ru

²mix3289@yandex.ru

³asmirnov@rusredmet.ru

⁴anechaev@rusredmet.ru

Аннотация

Представлены результаты испытаний сульфатно-фторидной экстракционной технологии получения оксида тантала из танталсодержащих остатков. Показана схема экстракционной очистки фтортанталовой кислоты из раствора, полученного после фторидно-сульфатного вскрытия железо-титанового кека. Показаны режимы экстракционной очистки фтортанталовой кислоты, содержания тантала в раффинате и реэкстракте.

Ключевые слова:

танталсодержащие остатки, вскрытие, экстракция, октанол-1, фтористоводородная кислота, серная кислота, пентаоксид тантала

Для цитирования:

Опытнo-промышленные испытания экстракционной технологии получения оксида тантала из танталсодержащих остатков / К. А. Поветкин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 207–211. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.037

Original article

PILOT AND INDUSTRIAL TESTING OF THE EXTRACTION TECHNOLOGY FOR OBTAINING TANTALUM OXIDE FROM TANTALUM-CONTAINING RESIDUES

Kirill A. Povetkin¹, Mikhail L. Novikov², Alexander V. Smirnov³, Andrey V. Nechaev⁴

^{1, 3, 4}GK "Rusredmet", Saint Petersburg, Russia

²"PKF "Gefest", Kirovgrad, Russia

¹kprovetkin@rusredmet.ru

²mix3289@yandex.ru

³asmirnov@rusredmet.ru

⁴anechaev@rusredmet.ru

Abstract

This paper presents the results of testing the sulfate-fluoride extraction technology for obtaining tantalum oxide from tantalum-containing residues. The scheme of extraction purification of fluorotantalic acid from the solution obtained after fluoride-sulfate opening of iron-titanium cake is shown. The modes of extraction purification of fluorotantalic acid, the content of tantalum in the raffinate and re-extract are shown.

Keywords:

tantalum-containing residues, leaching, solvent extraction, octanol-1, hydrofluoric acid, sulfuric acid, tantalum pentoxide

For citation:

Pilot and industrial testing of the extraction technology for obtaining tantalum oxide from tantalum-containing residues / K. A. Povetkin [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 207–211. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.037

Введение

Ситуация на мировом рынке редких металлов бурно обсуждается в профессиональной среде и средствах массовой информации. После распада СССР наша страна утратила значительную часть редкометалльной промышленности, в частности, значительная часть производств тантала осталась в Казахстане и Эстонии.

В настоящее время в РФ прилагаются усилия для восстановления редкометалльной отрасли с созданием всей технологической цепочки, включая выпуск широкого спектра продукции, в том числе в виде отдельных металлов и их соединений. В соответствии с этим планируется промышленное освоение новых месторождений и создание в РФ конкурентоспособной промышленности редких металлов полного технологического цикла.

Однако с учётом времени, необходимого на разработку и практическое освоение с “нуля” технологических процессов переработки редкометалльных руд с получением готовой продукции, а также на создание инфраструктуры и организационно-технические мероприятия представляется перспективным вовлечение в переработку нетрадиционных источников редких металлов (остатков, кеков и т. п.). Для тантала таким сырьем может быть танталсодержащие остатки, образующиеся при химической переработке инструментальных отходов производства жаропрочных сплавов.

В технологических продуктах, а точнее в остатках и кеках, образующихся при переработке танталсодержащего сырья на готовые изделия, содержание пентаоксида тантала может достигать 15–20 % (при образовании танталсодержащих кеков в количестве до 50–70 г/год), что соответствует количеству тантала в традиционных источниках сырья (например, в колумбитах и колумбит-танталитах).

В данной работе сырьем для получения пентаоксида тантала служит танталсодержащий железо-титановый кек, который представляет собой пастообразную массу светло-коричневого цвета («кофе с молоком»), кислотность фильтрата pH ~ 3, резкого запаха не имеет.

Цель работы — разработка экономически эффективной технологии переработки танталсодержащих остатков, включающей в себя сульфатно-фторидное вскрытие железо-титанового кека и экстракционную очистку фтортанталовой кислоты, с получением пентаоксида тантала в качестве целевого продукта.

Результаты

Анализ исходного сырья

Исходным сырьем для переработки является железо-титановый кек, результаты химического анализа которого представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты химического анализа железо-титанового кека

Содержание компонента, % на воздушно-сухую массу												ППП, % (900 °C)	
Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Fe	Mn	W	Ti	Zn	Al	Co	Cu	Ni	Cr		Si
4,20	7,31	13,5	<0,05	3,14	22,3	<0,05	1,23	0,90	0,43	<0,05	2,77	2,60	14,5

По данным химического анализа содержание Nb₂O₅ составляет 4,20 %, Ta₂O₅ — 7,31 %. Соотношение Nb₂O₅ / Ta₂O₅ (важнейший исходный параметр, влияющий на состав и параметры экстракционного разделения ниобия и тантала) составляет 0,6; суммарное содержание (Nb₂O₅ + Ta₂O₅) = 11,5 %. По соотношению показателей Nb₂O₅ / Ta₂O₅ исходный материал можно отнести к низкокачественному сырью, в составе которого преобладает содержание тантала и незначительная доля пентаоксида ниобия в общем объеме готовой продукции. При этом отмечается, что исходное сырье содержит значительное количество титана (22,3 %). Таким образом, по содержанию титана, ниобия и тантала железо-титановый кек сопоставим с лопаритовым концентратом (природные титано-ниобаты) и технологические приемы, характерные для лопарита, могут быть рассмотрены также для кека. Также отмечается, что в отдельных образцах исходного сырья содержание Ta₂O₅ достигает 12–15 %.

На основании многолетней работы с различным природным и техногенным танталсодержащим сырьем нами предложена экстракционно-осадительная технология получения Ta₂O₅ с получением пентаоксида тантала по ТУ 1764-348-00545484-95 в качестве готовой продукции, включающая следующие основные стадии: 1) вскрытие кека в смеси фтористоводородной и серной кислот; 2) приготовление исходного раствора для экстракционной очистки фтортанталовой кислоты; 3) экстракционная очистка фтортанталовой кислоты; 4) получение чистого реэкстракта тантала; 5) осаждение гидроксида тантала из чистого реэкстракта; 6) фильтрация, промывка полученного осадка на фильтре; 7) промывка осадка методом репульсации — фильтрации; 8) сушка и прокалка гидроксида тантала в высокотемпературных печах с получением товарного пентаоксида тантала; обращение с аммиаксодержащими жидкими отходами производства с регенерацией аммиака.

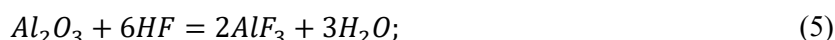
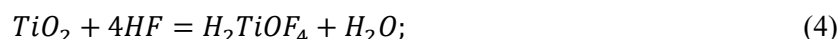
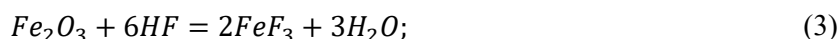
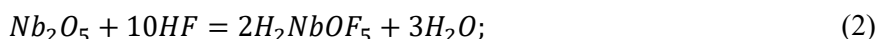
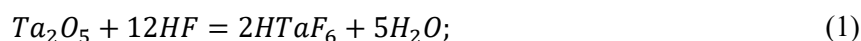
Вскрытие кека в смеси фтористоводородной и серной кислот

Для вскрытия и переработки редкометалльного сырья используется ограниченное количество методов, которые подразделяют на три группы: сплавление, хлорирование и разложение минеральными кислотами [1].

В связи с развитием экстракционных методов разделения тантала и ниобия, а также отделения их от примесей, вскрытие исходного танталсодержащего сырья фтористоводородной кислотой стало эффективным способом переработки данного вида материалов.

С целью интенсификации процесса вскрытия танталсодержащих материалов (природных и техногенных), а также для улучшения последующего экстракционного процесса используется смесь фтористоводородной и серной кислот.

При вскрытии происходит комплекс реакций химического превращения компонентов железотитанового кека с получением растворов фтортанталовой кислоты с примесями:



На основании проведенных НИОКР и опытно-промышленных испытаний базовыми условиями проведения процесса вскрытия являются: количество HF (100 %) на 1 кг сухого кека — не более 1,05 кг/кг; количество H₂SO₄ (100 %) на 1 кг сухого кека — не более 0,45 кг/кг; соотношение твердой и жидкой фаз при вскрытии (расчетное) — 1 : 2; концентрация HF в исходной смеси при вскрытии — не более 400–450 г/л; концентрация серной кислоты в исходной смеси при вскрытии — 100–150 г/л; избыток фтористоводородной кислоты от стехиометрически необходимого количества — 1,0–1,1 ед.; температура — не более 85–90 °С; продолжительность процесса — не более 3 ч.

Степени извлечения компонентов в раствор, достигнутые при испытаниях, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Степень извлечения компонентов при вскрытии

Степень извлечения в раствор, %								
Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Fe	W	Ti	Al	Co	Cu	Cr
> 98,3	> 98,5	97	78	98	23	88	80	98

Общими преимуществами фторидно-сульфатного способа вскрытия являются относительная простота аппаратного оформления и доступные реагенты. Использование данного способа позволяет уже на первой стадии вскрытия получить продуктивный раствор, пригодный для дальнейшей экстракционной очистки фтортанталовой кислоты.

Экстракционная очистка фтортанталовой кислоты

Способность давать экстрагируемые фторидные комплексы отличает тантал и ниобий от большинства других элементов, хотя прочные комплексы с фторид-ионами дают многие металлы. Малый размер фторидного иона способствует образованию металлофторидных соединений с большим числом лигандов, вследствие чего заряд таких соединений остается высоким. Из фторидных растворов лучше экстрагируются элементы, дающие относительно устойчивые комплексные соединения с небольшим зарядом.

Переход ниобия и тантала из водной фазы в органическую происходит по реакциям обмена:



Образующаяся фтористоводородная кислота полностью переходит обратно в водную фазу, а в октанольном экстракте тантал существует в виде гидрато-сольватов типа $[\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n \cdot \text{RO}_m][\text{MeF}_6^-]$, где $m \geq 2$, Me — Ta.

Несмотря на возможность извлечения тантала из различных сред (оксалатных, сульфатных, хлоридных и др.) для получения высокочистых соединений тантала применяется экстракция из фторидных сред. Экстракция из нефторидных растворов позволяет коллективно извлекать титан, ниобий, тантал и другие элементы, а также получать концентраты редких металлов (сумма тантала и ниобия, загрязненная примесями для дальнейшего разделения и очистки). Таким образом, экстракция из нефторидных сред не позволяет получать танталовые продукты с высокой степенью чистоты.

Заметное влияние на получение тантала методом жидкостной экстракции оказывают концентрация плавиковой и серной кислот, концентрация металлов, соотношение объемов органической и водной фаз и т. д.

Очистка фторотанталовой кислоты эффективно проводится с использованием метода жидкостной экстракции из растворов с низким содержанием серной и плавиковой кислот (H_2SO_4 — 100–200 г/л, $HF_{своб.}$ — не более 20–30 г/л) [2–5]. С учетом этих условий были подобраны параметры вскрытия, обеспечивающие достаточный переход тантала в раствор с получением раствора, пригодного для осуществления жидкостной экстракции (химический состав растворов допускает проводить процесс селективной экстракции тантала с помощью выбранного экстрагента — октанол-1).

На основе предварительных испытаний в статическом режиме расчетным путем и экспериментально определено количество смесителей-отстойников в экстракционном многоступенчатом противоточном непрерывном каскаде, предназначенном для очистки фторотанталовой кислоты из растворов после вскрытия железо-титанового кека. Состав экстракционного каскада (стадии экстракции, промывки № 1, промывки № 2 и реэкстракции) по результатам проведенных исследований приведен в табл. 3.

Таблица 3

Состав экстракционного каскада

Контур	Количество камер	Соотношение О : В
Экстракция	6	1,0 : 1,0
Промывка № 1	7	6,25 : 1,0
Промывка № 2	5	12,5 : 1,0
Реэкстракция	6	3,1 : 1,0
Камеры отстоя для органической и водной фаз	5	–
Общее количество	24	–

Состав исходного раствора, поступающего на экстракционную очистку, представлен в табл. 4.

Таблица 4

Состав исходного раствора на экстракционную очистку

Содержание компонента, г/л										
Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Fe	Mn	W	Ti	Al	Cr	Si	F ⁻	SO ₄ ²⁻
18,1	32,1	25,3	0,02	10,4	75,9	0,29	6,64	3,34	250	115

При этом для экстракционного каскада используются следующие питающие растворы: оборотный экстрагент — октанол-1; промывной раствор № 1 — раствор серной кислоты (150 г/л H_2SO_4); промывной раствор № 2 — реэкстракт тантала (оборотный); реэкстрагирующий раствор — деионизированная вода, подкисленная HF до 3–5 г/л.

В результате работы определены условия, при которых достигается наиболее полное селективное извлечение тантала в реэкстракт, а также концентрации основных элементов, подлежащих корректировке при приготовлении исходного раствора на стадию жидкостной экстракции: H_2SO_4 — не менее 100–150 г/л; Ta_2O_5 — фактическое количество (25–35 г/л).

По результатам опытно-промышленных испытаний подобран состав промывных растворов (и их подача в экстракционный каскад) таким образом, что реэкстракт тантала (содержание Ta_2O_5 в реэкстракте тантала составляет 150–200 г/л) имеет минимальное содержание примесей: $Nb_2O_5 < 0,02$ г/л, $Fe < 0,01$ г/л, $Mn < 0,01$ г/л, $W < 0,02$ г/л, $Ti < 0,01$ г/л, $Zr < 0,01$ г/л, из которого осадительными методами выделяется пентаоксид тантала. Данный раствор направляется на выделение гидроксида тантала из раствора водным аммиаком с получением продукта, удовлетворяющего требованиям ТУ 1764-348-00545484-95. Рафинат после экстракции, содержащий $Ta_2O_5 < 0,1$ г/л, направляется на утилизацию сульфатно-фторидных стоков «известковым молоком».

Выводы

В результате полного цикла физико-химических исследований, лабораторных и опытно-промышленных испытаний разработана экономически эффективная технология переработки танталсодержащих остатков, включающая в себя сульфатно-фторидное вскрытие железо-титанового кека и экстракционную очистку фтортанталовой кислоты, с получением пентаоксида тантала в качестве целевого продукта.

В сжатые сроки выполнен комплекс необходимых НИОКР с выбором эффективного селективного к танталу экстрагента, разработкой аппаратурно-технологической схемы, подготовкой исходных данных на проектирование опытно-промышленной установки (производительностью 2,0 т/год по пентаоксиду тантала), проведением расчетов и разработкой конструкторской документации на основное технологическое оборудование, его изготовлением на собственной базе, с последующими шефмонтажными и пусконаладочными работами.

Опытно-промышленная установка размещена в одном из технологических корпусов предприятия по получению твердых сплавов в Свердловской области.

В результате наработки 0,5 т товарного пентаоксида тантала в целом подтверждены технологические показатели процесса, заданные разработчиком технологии, — АО «ГК «Русредмет»». Осуществлена отработка технологического режима получения Ta_2O_5 из танталсодержащих остатков с подтверждением ключевых показателей процесса.

Список источников

1. Ниобий и тантал / А. Н. Зеликман, Б. Г. Коршунов, А. В. Елютин, А. М. Захаров. М.: Metallurgy, 1990. 296 с.
2. Майоров В. Г., Николаев А. И., Склокин Л. И., Бакланова И. В. Выделение тантала (V) и ниобия (V) экстракцией октанолом из растворов фтороводородной кислоты с высоким содержанием титана (IV) // Ж. прикл. химии. 2001. Т. 74, № 6. С. 920–923.
3. Майоров В. Г., Николаев А. И., Копков В. К. Экстракция примеси тантала (V) октанолом из фторидных растворов ниобия (V) // Ж. прикл. химии. 2002. Т. 75, № 9. С. 1422–1425.
4. Николаев А. И., Майоров В. Г., Бакланова И. В. Регулирование концентрации HF в технологических растворах при экстракционном разделении тантала (V) и ниобия (V) // Ж. прикл. химии. 2002. Т. 75, № 11. С. 1784–1788.
5. Майоров В. Г., Николаев А. И. Экстракционное выделение тантала и ниобия из растворов с высоким содержанием примесей // Цв. металлургия. 2002. № 11. С. 24–28.

References

1. Zelikman A. N., Korshunov B. G., Elyutin A. V., Zakharov A. M. *Niobij i tantal* [Niobium and tantalum]. Moscow, Metallurgy, 1990, 296 p. (In Russ.).
2. Mayorov V. G., Nikolaev A. I., Sklokin L. I., Baklanova I. V. Vydelenie tantala (V) i niobiya (V) ekstrakciej oktanolom iz rastvorov ftorovodorodnoj kisloty s vysokim soderzhaniem titana (IV) [Isolation of tantalum (V) and niobium (V) by extraction with octanol from solutions of hydrofluoric acid with a high content of titanium (IV)]. *Zh. Prikl. Khimii* [J. Appl. Chemistry], 2001, V. 74, No. 6, pp. 920–923. (In Russ.).
3. Maiorov V. G., Nikolaev A. I., Kopkov V. K. Ekstrakciya primesi tantala (V) oktanolom iz ftoridnyh rastvorov niobiya (V) [Extraction of impurity tantalum (V) by octanol from fluoride solutions of niobium (V)]. *Zh. Prikl. Khimii* [J. Appl. Chemistry], 2002, V. 75, No. 9, pp. 1422–1425. (In Russ.).
4. Nikolaev A. I., Maiorov V. G., Baklanova I. V. Regulirovanie koncentracii HF v tekhnologicheskikh rastvorah pri ekstrakcionnom razdelenii tantala (V) i niobiya (V) [Regulation of HF concentration in process solutions during extraction separation of tantalum (V) and niobium (V)]. *Zh. Prikl. Khimii* [J. Appl. Chemistry], 2002, V. 75, No. 11, pp. 1784–1788. (In Russ.).
5. Mayorov V. G., Nikolaev A. I. Ekstrakcionnoe vydelenie tantala i niobiya iz rastvorov s vysokim soderzhaniem primesej [Extractive isolation of tantalum and niobium from solutions with a high content of impurities]. *Cv. metallurgiya* [Color Metallurgy], 2002, No. 11, pp. 24–28. (In Russ.).

Информация об авторах

К. А. Поветкин — старший инженер-технолог;

М. Л. Новиков — генеральный директор;

А. В. Смирнов — кандидат технических наук, руководитель НИЦ;

А. В. Нечаев — кандидат технических наук, генеральный директор.

Information about the authors

K. A. Povetkin — senior process engineer;

M. L. Novikov — CEO;

A. V. Smirnov — PhD (Engineering), head of the R & D department;

A. V. Nechaev — PhD (Engineering), CEO.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 66.061.352:661.896
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.038

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РУТЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРИБУТИЛФОСФАТА

**Александр Сергеевич Сибилев¹, Татьяна Николаевна Зайцева²,
Владимир Павлович Карманников³, Егор Алексеевич Рябухин⁴**

^{1, 2, 3}«ГК «Русредмет»», Санкт-Петербург, Россия

⁴«Уралинтех», Екатеринбург, Россия

¹asibilev@rusredmet.ru

²tzajceva@rusredmet.ru

³v.karmannikov@gmail.com

⁴e.ryabukhin@pm-ural.com

Аннотация

Исследована экстракция рутения из нитритного раствора при различной концентрации трибутилфосфата (ТБФ). Установлено, что неразбавленный ТБФ является эффективным экстрагентом для извлечения элемента из раствора. Показана возможность глубокой очистки экстракта рутения от примесных платиновых металлов с помощью промывки насыщенной органической фазы раствором нитрита натрия. Выявлено, что высокая степень реэкстракции рутения достигается при использовании раствора щелочи.

Ключевые слова:

рутений, экстракция, трибутилфосфат, реэкстракция

Благодарности:

авторы статьи выражают особую благодарность доктору технических наук, профессору М. С. Игумнову за научные консультации в области технологии переработки платиновых металлов.

Для цитирования:

Экстракционное извлечение рутения из растворов аффинажного производства с использованием трибутилфосфата / А. С. Сибилев [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 213–217. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.038

Original article

EXTRACTION OF RUTHENIUM FROM SOLUTIONS OF REFINING PRODUCTION USING TRIBUTYL PHOSPHATE

Aleksandr S. Sibilev¹, Tatyana N. Zaitseva², Vladimir P. Karmannikov³, Egor A. Ryabukhin⁴

^{1, 2, 3}"GK "Rusredmet", Saint Petersburg, Russia

⁴"Uralintech", Yekaterinburg, Russia

¹asibilev@rusredmet.ru

²tzajceva@rusredmet.ru

³v.karmannikov@gmail.com

⁴e.ryabukhin@pm-ural.com

Abstract

The extraction of ruthenium from the nitrite solution at different concentrations of tributyl phosphate (TBP) was investigated. It has been established that undiluted TBP is an effective extractant for extracting the element from solution. The possibility of deep purification of the ruthenium extract from impurity platinum metals by washing the saturated organic phase with a solution of sodium nitrite was showed. It was revealed that a high degree of ruthenium stripping is achieved using an alkali solution.

Keywords:

ruthenium, extraction, tributyl phosphate, reextraction

Acknowledgments:

the authors express peculiar gratitude to M. S. Igumnov, Dr. Sci. (Engineering), Professor, for scientific advice on platinum metal processing technology.

For citation:

Extraction of ruthenium from solutions of refining production using tributyl phosphate / A. S. Sibilev [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 213–217. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.038

Введение

В процессе аффинажного производства образуются маточные растворы различного состава, содержащие сравнительно небольшие количества металлов платиновой группы (МПГ). Для исключения потерь драгметаллов эти растворы необходимо подвергать операциям обезблагораживания, итогом которых зачастую является получение бедного коллективного концентрата платиновых металлов, который перерабатывается в существующем цикле производства либо отдельно.

Одним из перспективных направлений выделения, концентрирования и отделения рутения от прочих МПГ является жидкостная экстракция. К достоинствам данного метода можно отнести возможность переработки значительных потоков растворов, имеющих невысокую концентрацию элементов, и относительную простоту аппаратного оформления.

При исследовании экстракции рутения из растворов различного состава, основное внимание уделяется выбору экстрагента или экстракционной смеси. В большинстве случаев извлечение рутения проводят из хлоридных систем. Так, например, экстракция элемента смесями коммерчески доступных экстрагентов ТБФ-Alamine 336 и ТБФ-Cyanex 923 описана в источниках [1, 2]. Вопросам поиска новых органических соединений, предназначенных для выделения рутения из солянокислой среды, посвящены работы [3–5]. Исследование [6] демонстрирует возможность извлечения данного металла из нитритного раствора с использованием ТБФ.

Целью работы являлось исследование экстракции рутения из нитритного раствора, направленное на выбор оптимального состава экстракционной смеси, обеспечивающей наибольшее извлечение элемента в органическую фазу, и предусматривающее возможность очистки рутения от примесных по отношению к рутению МПГ.

Экспериментальная часть

Объектом исследования являлся нитритный раствор аффинажного производства, состав которого представлен в табл. 1.

Состав исходного нитритного раствора

Таблица 1

Содержание, г/л							pH	ρ , г/см ³
ΣМПГ	Ru	Rh	Pd	Ir	Pt	NO ₂ ⁻		
2,343	0,28	< 0,002	1,077	0,006	0,98	50,51	6,0	1,170

В качестве исходных реагентов для приготовления экстракционной смеси (ЭС) использовали экстрагент ТБФ (Китай) и разбавитель Isopar L — жидкий парафин фракции C₁₁-C₁₅ изомерного строения производства ExxonMobil Chemical (ЕС). Для операций подготовки экстрагента к работе, промывки экстракта и реэкстракции рутения применяли следующие реактивы: техническая HCl (36 %), NaOH, NaNO₂, Na₂CO₃ квалификации «ХЧ».

Перед проведением опытов по извлечению рутения экстрагент подготавливали к работе, осуществляя последовательные контакты ТБФ с раствором 100 г/л NaOH и раствором 200 г/л HCl.

Для определения возможности селективного извлечения рутения исследовали 4 экстракционные смеси, содержащие различное количество подготовленного ТБФ. Состав смесей представлен в табл. 2.

Состав ЭС

Таблица 2

Шифр	ρ , г/см ³		ТБФ, % об.	Isopar L, % об.
	расчетная	измеренная		
ЭС-1	0,977	0,955	100	0
ЭС-2	0,874	0,849	50	50
ЭС-3	0,833	0,810	30	70
ЭС-4	0,792	0,771	10	90

Для выбора экстракционной системы определяли емкость ЭС методом насыщения органической фазы. Экстракцию рутения проводили в делительной воронке объемом 0,25 л. Перемешивание осуществляли с помощью верхнеприводной мешалки при соотношении потоков органической и водной фаз (О : В), равном 1 : 1, времени контакта фаз 5 мин и температуре 20 ± 5 °С.

Возможность улучшения качества получаемого экстракта и увеличения глубины отделения рутения от других МПГ исследовали с помощью промывки насыщенной органической фазы растворами 200 г/л NaNO_2 и 5 г/л HCl . Процесс проводили в делительной воронке при $O : B = 10 : 1$, времени контакта фаз 5 мин и температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$.

Исследование реэкстракции рутения проводили, используя насыщенный промытый экстракт. Растворы 50 г/л Na_2CO_3 и 100 г/л NaOH применяли для извлечения рутения в водную фазу. Реэкстракцию проводили в делительной воронке при $O : B = 10 : 1$, времени контакта фаз 5 мин и температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$.

Перед определением содержания элементов органическую фазу разлагали в микроволновой системе Milestone UltraWAVE. Концентрацию МПГ определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Shimadzu ICPE-9000.

Количественные характеристики процесса экстракции — коэффициент распределения (D), коэффициент разделения (β) и степень извлечения (E) рассчитывали по уравнениям:

$$D = \frac{C_{\text{орг}}}{C_{\text{водн}}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{орг}}$ — равновесная концентрация элемента в органической фазе, г/л; $C_{\text{водн}}$ — равновесная концентрация элемента в водной фазе, г/л;

$$\beta = \frac{D_{\text{Ru}}}{D_{\text{ПМ}}}, \quad (2)$$

где D_{Ru} — коэффициент распределения рутения; $D_{\text{ПМ}}$ — коэффициент распределения примесного по отношению к рутению платинового металла;

$$E = \frac{D_{\text{Ru}}}{D_{\text{Ru}} + \frac{V_{\text{водн}}}{V_{\text{орг}}}} \cdot 100, \quad (3)$$

где $V_{\text{водн}}$ — объем водной фазы, мл; $V_{\text{орг}}$ — объем органической фазы, мл.

Эффективность очистки насыщенной органической фазы от примесных по отношению к рутению элементов оценивалась по степени очистки экстракта (φ):

$$\varphi = \frac{C''_{\text{орг}}}{C'_{\text{орг}}} \cdot 100, \quad (4)$$

где $C''_{\text{орг}}$ — равновесная концентрация элемента в органической фазе после промывки экстракта, г/л; $C'_{\text{орг}}$ — равновесная концентрация элемента в органической фазе до промывки, г/л.

Степень уноса рутения в процессе промывки в водную фазу (ε) вычисляли согласно формуле:

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{C''_{\text{орг}}}{C'_{\text{орг}}}\right) \cdot 100. \quad (5)$$

Выбор реэкстрагирующего раствора осуществляли на основании значения степени реэкстракции МПГ (R):

$$R = \left(1 - \frac{C_{\text{орг}}^b}{C_{\text{орг}}^a}\right) \cdot 100, \quad (6)$$

где $C_{\text{орг}}^b$ — равновесная концентрация элемента в органической фазе после реэкстракции, г/л; $C_{\text{орг}}^a$ — равновесная концентрация элемента в органической фазе до реэкстракции, г/л.

Результаты и обсуждение

После проведения исследований экстракции рутения методом насыщения органической фазы были получены значения емкости каждой из исследованных ЭС по рутению и сумме МПГ. На основании результатов анализов по формулам (1) — (3) рассчитаны количественные характеристики процесса экстракции. Полученные данные представлены в табл. 3.

Согласно представленным данным видно, что наибольшей емкостью как по сумме платиновых металлов, так и по рутению обладает неразбавленный 100 % ТБФ, при этом насыщенная органическая фаза содержит рутений и небольшое количество палладия (50–55 мг/л). Концентрация остальных МПГ в экстракте составляла менее 0,002 г/л, что говорит о высокой селективности выбранной экстракционной системы.

Таблица 3

Характеристики процесса экстракции

Шифр	Экстрагент	Емкость по Σ МПГ, г/л	Емкость по Ru, г/л	D			β		E, %
				Ru	Pt	Pd	Ru/Pt	Ru/Pd	
ЭС-1	100 % ТБФ	0,75	0,69	2,68	-	0,056	-	47,9	71,5
ЭС-2	50 % ТБФ	0,23	0,12	0,33	0,054	0,184	6,1	1,79	24,2
ЭС-3	30 % ТБФ	0,19	0,15	0,12	0,043	0,197	2,8	0,61	10,7
ЭС-4	10 % ТБФ	0,19	0,15	0,33	0,032	0,171	10,3	1,93	24,8

Наибольшая селективность отмечена в процессе извлечения рутения неразбавленным экстрагентом, в данных условиях коэффициент разделения пары Ru/Pd составил 47,9. При использовании ЭС-1 степень извлечения рутения за один контакт достигала 71,5 %, что в 2,5–3 раза выше значения, полученного при экстракции ЭС-2 и ЭС-4, и в 6,5 раз выше извлечения при использовании ЭС-3.

По результатам наиболее эффективным экстрагентом для выделения рутения из нитритного раствора является неразбавленный ТБФ. Дальнейшие опыты по исследованию промывки экстракта и реэкстракции органической фазы проводились только с системой «100 % ТБФ — нитритный раствор».

Согласно данным табл. 3 при экстракции рутения из нитритного раствора в экстракт переходят и другие МПГ. Для оценки возможности более глубокой очистки насыщенной органической фазы от примесных по отношению к рутению элементов исследовалась промывка экстракта растворами 200 г/л NaNO_2 и 5 г/л HCl . Для сравнения эффективности работы двух растворов и выбора наиболее подходящего на основании полученных результатов по уравнениям (4), (5) рассчитывались характеристики процесса очистки рутения. Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты очистки насыщенных экстрактов после промывки

Промывной раствор	O : B	Количество контактов	ϕ , %		ϵ , %
			от Pt	от Pd	
200 г/л NaNO_2	10 : 1	1	66,7	83,5	10,6
		2	80,5	97,8	21,4
5 г/л HCl	10 : 1	1	23,1	43,7	0,0
		2	23,1	51,7	1,74

Из данных табл. 4 видно, что в качестве промывного раствора наиболее эффективен раствор 200 г/л NaNO_2 , который уже за два контакта позволял получить экстракт, очищенный от платины и палладия на 80 и 98 % соответственно.

При сравнении влияния состава промывного раствора на степень уноса рутения в водную фазу отмечалось, что при двукратной солянокислой промывке его переход в отработанный промывной раствор минимален и не превышает 2 %, что в 12 раз ниже, чем при использовании раствора нитрита натрия.

Исследования реэкстракции рутения были направлены на выбор реэкстрагирующего раствора, который обеспечивал бы наибольшую полноту перехода элемента в водную фазу. В качестве реэкстрагирующих растворов использовались растворы 50 г/л Na_2CO_3 и 100 г/л NaOH . Извлечение рутения проводилось из экстрактов после промывки. На основании полученных данных по формуле (6) вычислялись степени реэкстракции рутения и основных примесных МПГ (платины и палладия). Результаты расчетов приведены в табл. 5.

Таблица 5

Характеристики процесса реэкстракции

Исходный экстракт	Реэкстрагирующий раствор	Количество контактов	R, %		
			Ru	Pt	Pd
После промывки раствором 200 г/л NaNO_2	50 г/л Na_2CO_3	1	2,08	-	-
		2	2,86	-	-
После промывки раствором 5 г/л HCl	100 г/л NaOH	1	6,7	12,2	4,76
		2	96,8	58,6	96,2

Из данных табл. 5 отмечается, что при карбонатной реэкстракции степень перехода рутения в водную фазу незначительна и за два контакта не превышает 3 %. Проведение двукратной щелочной реэкстракции позволяет извлечь в водную фазу более 95 % рутения и палладия, а также около 60 % платины.

Выводы

Показана принципиальная возможность выделения рутения экстракционным методом из маточного нитритного раствора с использованием ТБФ. Определено, что наиболее эффективным экстрагентом является неразбавленный ТБФ. При этом емкость экстрагента по Σ МПП достигает 0,75 г/л, по Ru — 0,69 г/л.

Промывка насыщенной органической фазы раствором 200 г/л NaNO_2 при $O : B = 10 : 1$ обеспечивает эффективную очистку экстракта рутения от примесных платиновых металлов. Степень очистки от палладия после двух последовательных контактов составляет 98 %, от платины — более 80 %.

В результате исследования реэкстракции МПП установлено, что после двукратного контакта раствора 100 г/л NaOH с промытым экстрактом при $O : B = 10 : 1$ удастся извлечь в водную фазу до 96,8 % рутения.

Список источников

1. Goralska E., Coll M. T., Fortuny A., Kedari C. S., Sastre A. M. Studies on selective separation of Ir(IV), Ru(III) and Rh(III) from chloride solutions using Alamine 336 in kerosene // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2006. Vol. 25 (1). P. 65–77.
2. Jae-Woo Ahn, Ki-Woong Lee Extraction and separation of ruthenium(III) from hydrochloric acid solution using TBP and Cyanex 923 // *J. Korean Inst. Resour. Recycl.* 2011. Vol. 20 (2). P. 60–66.
3. Рямова Л. М. Экстракция рутения(III) из солянокислых растворов азот- и серосодержащими экстрагентами: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Уфа, 2007. 23 с.
4. Malik P., Paiva A.P. Liquid-liquid extraction of ruthenium from chloride media by N,N'-dimethyl-N,N'-dicyclohexylmalonamide // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2011. Vol. 29 (2). P. 176–189.
5. Drušković V., Vojković V., Antonić T. Extraction of ruthenium and its separation from rhodium and palladium with 4-piridone derivatives // *Croat. Chem. Acta.* 2005. Vol. 78 (4). P. 617–626.
6. Temerov S., Plechkina S., Lebedeva N. Extraction of ruthenium from nitrite solutions // *The 21st International Solvent Extraction Conference (Miyazaki, Japan 11.05-09 2017)*. P. 76.

References

1. Goralska E., Coll M. T., Fortuny A., Kedari C. S., Sastre A. M. Studies on selective separation of Ir(IV), Ru(III) and Rh(III) from chloride solutions using Alamine 336 in kerosene. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2006, Vol. 25, No. 1, pp. 65–77.
2. Jae-Woo Ahn, Ki-Woong Lee Extraction and separation of ruthenium(III) from hydrochloric acid solution using TBP and Cyanex 923. *J. Korean Inst. Resour. Recycl.*, 2011, Vol. 20, No. 2, pp. 60–66.
3. Riamova L. M. *Ekstraktsiia ruteniia(III) iz solianokislykh rastvorov azot- i serosoderzhashchimi ekstragentami: avtoref. dis. kan. khim. nauk* [Extraction of ruthenium(III) from hydrochloric acid solutions with nitrogen- and sulfur-containing extractants. PhD (Chemistry) abstr.]. Ufa, 2007, 23 p. (In Russ.).
4. Malik P., Paiva A. P. Liquid-liquid extraction of ruthenium from chloride media by N,N'-dimethyl-N,N'-dicyclohexylmalonamide. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2011, Vol. 29, No. 2, pp. 176–189.
5. Drušković V., Vojković V., Antonić T. Extraction of ruthenium and its separation from rhodium and palladium with 4-piridone derivatives. *Croat. Chem. Acta*, 2005, Vol. 78, No. 4, pp. 617–626.
6. Temerov S., Plechkina S., Lebedeva N. Extraction of ruthenium from nitrite solutions. *The 21st International Solvent Extraction Conference (Miyazaki, Japan 11.05–09 2017)*, p. 76.

Информация об авторах

А. С. Сибилев — заместитель главного технолога;

Т. Н. Зайцева — старший инженер-технолог;

В. П. Карманников — кандидат технических наук, научный консультант;

Е. А. Рябухин — технолог участка гидрометаллургических процессов.

Information about the authors

A. S. Sibilev — Deputy Chief Technologist;

T. N. Zaitseva — Senior Process Engineer;

V. P. Karmannikov — PhD (Technology), Scientific Consultant;

E. A. Ryabukhin — Technologist of the Hydrometallurgical Processes Section.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 544.3
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.039

ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ СПИРТ — СЛОЖНЫЙ ЭФИР С ПОМОЩЬЮ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА ХОЛИНА

**Александр Алексеевич Смирнов¹, Александра Дмитриевна Голикова²,
Мария Александровна Тойкка³**

^{1, 2, 3}Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

¹a.a.smirnov97@yandex.ru

²al.golikova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0195-2700>

³m.toikka@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7453-1379>

Аннотация

Приведены результаты исследования фазового равновесия жидкость — жидкость в системах этанол — этилформиат — ГЭР и 1-пропанол — 1-пропилформиат — ГЭР. Были исследованы системы с ГЭР на основе хлорида холина с мочевиной и глутаровой кислотой. Рассчитаны коэффициенты распределения спирта и эфира в системах, а также показания селективности разделения системы спирт — эфир с помощью данных ГЭР. ГЭР на основе хлорида холина и мочевины эффективнее разделяет системы спирт — эфир, чем ГЭР с глутаровой кислотой. Системы с более тяжелыми спиртами и эфирами имеют более высокие показатели селективности разделения.

Ключевые слова:

глубокий эвтектический растворитель, фазовое равновесие, хлорид холина

Благодарности:

статья выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-10007) в исследованиях равновесия жидкость — жидкость в системах с мочевиной и при поддержке гранта Президента Российской Федерации (МК-3520.2022.1.3.) в исследованиях равновесия жидкость — жидкость в системах с глутаровой кислотой. Аналитическая часть работы выполнена при помощи ресурсного центра Санкт-Петербургского государственного университета «Магнитно-резонансные методы исследования».

Для цитирования:

Смирнов А. А., Голикова А. Д., Тойкка М. А. Эффективность разделения смесей спирт — сложный эфир с помощью глубоких эвтектических растворителей на основе хлорида холина // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 218–222. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.039

Original article

EFFICIENCY OF SEPARATION OF ALCOHOL — ESTER MIXTURES BY DEEP EUTECTIC SOLVENTS BASED ON CHOLINE CHLORIDE

Alexander A. Smirnov¹, Alexandra D. Golikova², Maria A. Toikka³

^{1, 2, 3}Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

¹a.a.smirnov97@yandex.ru

²al.golikova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-0195-2700>

³m.toikka@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7453-1379>

Abstract

The paper presents results of the study of liquid-liquid equilibrium in the systems ethanol — ethyl formate — DES and 1-propanol — 1-propyl formate — DES. DESs based on choline chloride with urea and glutaric acid were investigated. The distribution coefficients of alcohol and ester in the systems, as well as the selectivity values of the separation of the alcohol — ether systems by these DESs, were calculated using LLE data. DES based on choline chloride and urea more effectively separates the alcohol-ether systems than DES with glutaric acid. Systems with heavier alcohols and esters have higher separation selectivity.

Keywords:

deep eutectic solvent, phase equilibrium, choline chloride

Acknowledgments:

the work was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 20-73-10007), studies of liquid — liquid equilibrium in systems with urea, and by the grant of the President of the Russian Federation (МК-3520.2022.1.3.), studies of liquid — liquid equilibrium in systems with glutaric acid. The analytical part of the research was carried out in the Saint Petersburg State University Resource Centre “Magnetic Resonance Research Methods”.

For citation:

Smirnov A. A., Golikova A. D., Toikka M. A. Efficiency of separation of alcohol — ester mixtures by deep eutectic solvents based on choline chloride // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 218–222. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.039

Введение

В настоящее время развитие зеленой химии чрезвычайно актуально. Она направлена на снижение негативного воздействия химического производства на окружающую среду, а также неизбежного расхода природного ископаемого сырья. Дальнейшее развитие науки направлено на поиск альтернативных экологически чистых методов производства продуктов химической технологии, в частности «зеленых» растворителей.

Глубинные эвтектические растворители (ГЭР) считаются одной из наиболее перспективных экологически чистых и экономически выгодных альтернатив традиционным летучим органическим растворителям и ионным жидкостям [1, 2]. ГЭР представляет собой жидкую при температуре окружающей среды систему, состоящую из донора и акцептора водородной связи, которые имеют значительно более высокую температуру плавления, чем образуемый ими ГЭР. Понижение температуры плавления смеси происходит за счет образования водородных связей между компонентами ГЭР [3]. Эффективное применение экологически чистых растворителей имеет важное значение для оптимизации процессов синтеза и очистки в различных видах химической технологии, в частности, в производстве сложных эфиров, которые активно используются в производстве биотоплива [4].

В данной работе был проведен сравнительный анализ эффективности разделения систем спирт — сложный эфир, в частности систем этанол — этилформиат и 1-пропанол — 1-пропилформиат, с помощью ГЭР на основе хлорида холина (ChCl) с мочевиной (Ur) и глутаровой кислотой (Glu).

Результаты

В работе [5] было проведено исследование равновесия жидкость — жидкость в системах этанол — этилформиат ГЭР (ChCl/Ur) и этанол — этилформиат ГЭР (ChCl/Glu) при $40\text{ }^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении. В работах [6, 7] приведены экспериментальные данные о равновесии жидкость — жидкость в системах 1-пропанол — 1-пропилформиат — ГЭР (ChCl/Ur) и 1-пропанол — 1-пропилформиат — ГЭР (ChCl/Glu) при $40\text{ }^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении. Фазовые диаграммы, построенные на основе этих данных, представлены на рисунках 1, 2.

На диаграммах изображены ноды, соединяющие составы равновесных сосуществующих фаз. При анализе приведенных диаграмм было сделано несколько выводов. При увеличении длины органической цепи спирта и эфира в системе растет гетерогенная область составов, а также изменяется наклон нод. В системах с ГЭР (ChCl/Ur) наблюдается область гетерогенности значительно больше, чем в системах с ГЭР (ChCl/Glu).

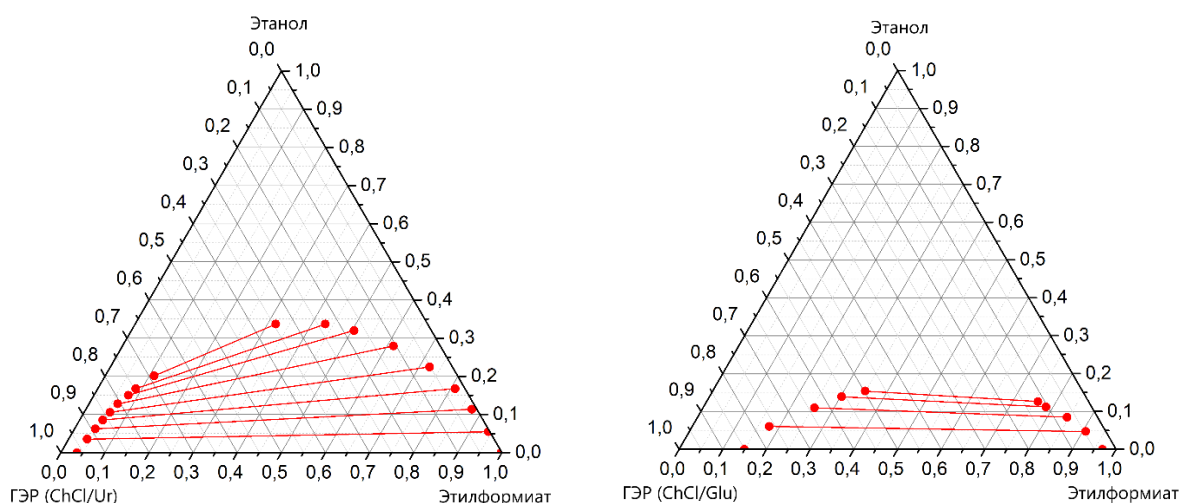


Рис. 1. Экспериментальные данные о равновесии жидкость — жидкость в системах этанол — этилформиат — ГЭР (ChCl/Ur) (слева) и этанол — этилформиат — ГЭР (ChCl/Ur) (справа) при $40\text{ }^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении [5]

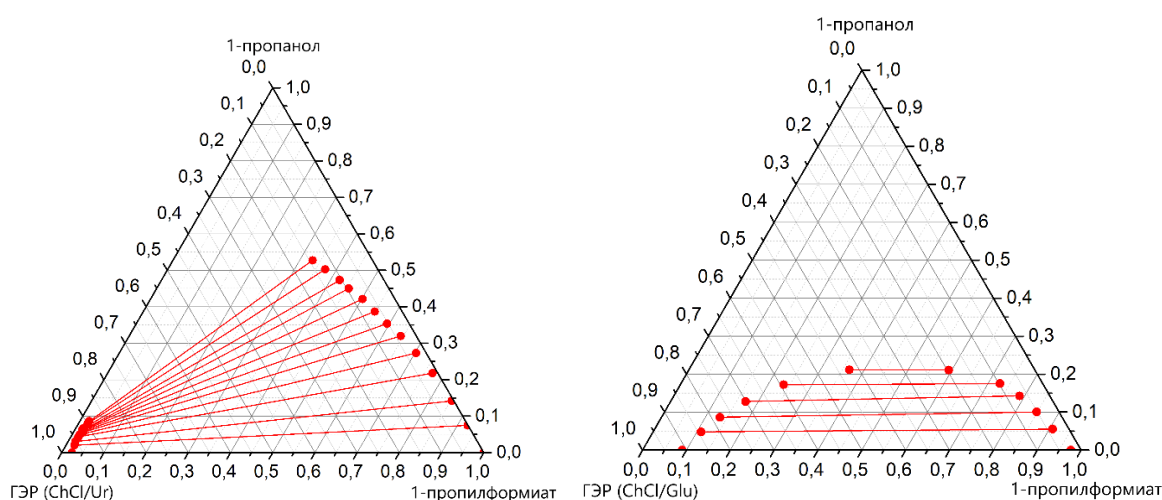


Рис. 2. Экспериментальные данные о равновесии жидкость — жидкость в системах 1-пропанол — 1-пропилформиат — ГЭР (ChCl/Ur) (слева) [6] и 1-пропанол — 1-пропилформиат — ГЭР (ChCl/Glu) (справа) [7] при 40 °С и атмосферном давлении

Для оценки эффективности разделения систем этанол — этилформиат и 1-пропанол — 1-пропилформиат были рассчитаны коэффициенты распределения спирта $\beta_{\text{спирт}}$ и эфира $\beta_{\text{эфир}}$, а также показания селективности S . Расчет производился по формулам:

$$\beta_{\text{спирт}} = \frac{W_{\text{спирт}}^{\text{II}}}{W_{\text{спирт}}^{\text{I}}}, \quad \beta_{\text{эфир}} = \frac{W_{\text{эфир}}^{\text{II}}}{W_{\text{эфир}}^{\text{I}}}; \quad (1)$$

$$S = \left(\frac{W_{\text{спирт}}^{\text{II}}}{W_{\text{спирт}}^{\text{I}}} \right) \left(\frac{W_{\text{эфир}}^{\text{I}}}{W_{\text{эфир}}^{\text{II}}} \right), \quad (2)$$

где w — мольная доля компонента в фазе системы. Индексы I и II соответствуют органической и обогащенной ГЭР фазам соответственно.

На рисунке 3 представлены зависимости коэффициентов активности спирта и эфира от содержания спирта в системе. Зависимость показаний селективности разделения от содержания спирта в системе представлена на рис. 4.

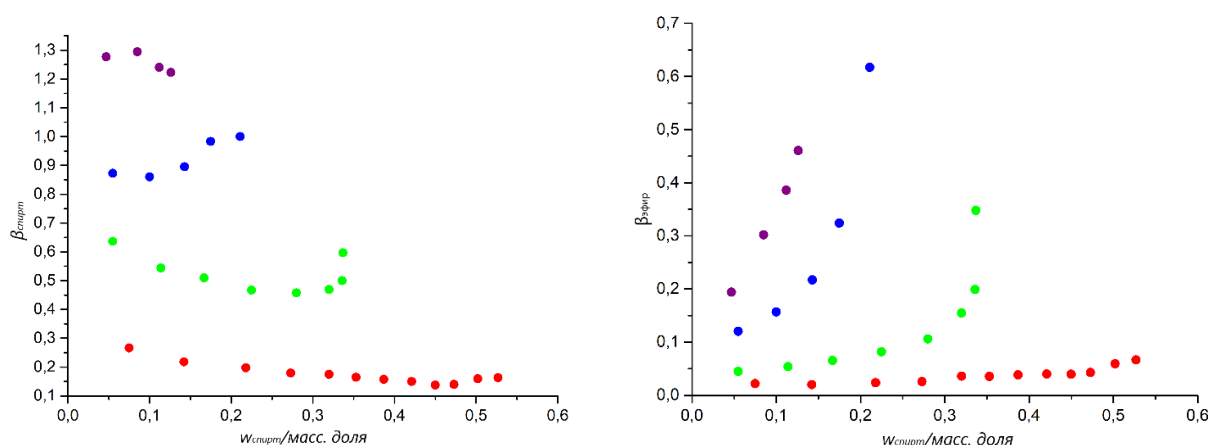


Рис. 3. Зависимости коэффициентов распределения спирта ($\beta_{\text{спирт}}$ — слева) и эфира ($\beta_{\text{эфир}}$ — справа) от массовой доли спирта в системах: этанол — этилформиат — ГЭР (ChCl/Ur) (●); этанол — этилформиат — ГЭР (ChCl/Glu) (●); 1-пропанол — 1-пропилформиат — ГЭР (ChCl/Ur) (●); 1-пропанол — 1-пропилформиат — ГЭР (ChCl/Glu) (●)

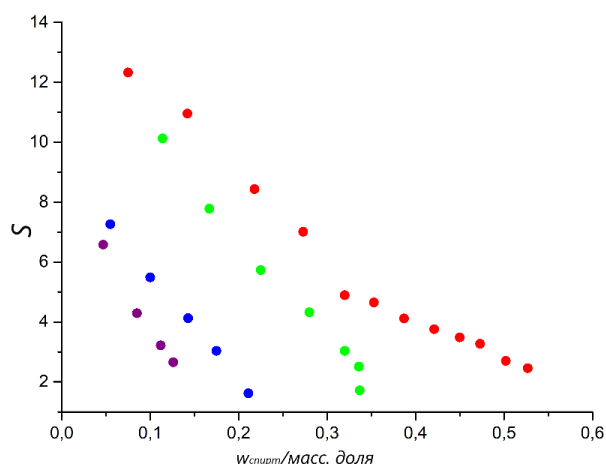


Рис. 4. Зависимость селективности разделения от массовой доли спирта в системах: этанол — этилформиат — ГЭР (ChCl/Ur) (●); этанол — этилформиат — ГЭР (ChCl/Glu) (●); 1-пропанол — 1-пропилформиат — ГЭР (ChCl/Ur) (●); 1-пропанол — 1-пропилформиат — ГЭР (ChCl/Glu) (●)

Анализ зависимостей показал, что коэффициент распределения спирта с ростом доли спирта в системе остается практически одинаковым для каждой исследованной системы. Коэффициент эфира, наоборот, стремительно увеличивается с увеличением содержания спирта в системе. Селективность разделения уменьшается с ростом количества спирта в смеси для каждой исследованной системы. Данное изменение происходит в основном из-за стремительного роста коэффициента распределения эфира при постоянстве коэффициента распределения спирта. В системах с ГЭР (ChCl/Glu) падение селективности происходит интенсивнее, чем в системах с ГЭР (ChCl/Ur). ГЭР (ChCl/Ur) показал более высокую селективность разделения, нежели ГЭР (ChCl/Glu). Все исследованные ГЭР показывают более высокую селективность разделения системы 1-пропанол — 1-пропилформиат по сравнению с разделением системы этанол — этилформиат. Можно сделать вывод, что селективность разделения возрастает с ростом алкильной цепи спирта и сложного эфира.

Выводы

Эффективность разделения систем этанол — этилформиат и 1-пропанол — 1-пропилформиат с помощью ГЭР (ChCl/Ur) и (ChCl/Glu) была оценена по значениям коэффициентов распределения и показаний селективности. ГЭР (ChCl/Ur) показал наивысшую селективность в разделении данных систем. Эффективность разделения смесей спирт — сложный эфир падает с ростом содержания спирта в системе. Падение происходит преимущественно за счет увеличения коэффициента распределения эфира. При увеличении алкильной цепи сложного эфира эффективность разделения возрастает.

Список источников

1. Oliveira M. V., Vidal B. T. et al. (Eco)toxicity and biodegradability of protic ionic liquids // *Chemosphere*. 2016. Vol. 147. P. 460–466.
2. Dai Y., van Spronsen J. et al. Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology // *Analytica Chimica Acta*. 2013. Vol. 766. P. 61–68.
3. Hayyan, M., Mjalli, F. S., Hashim, M. A., AlNashef, I. M. A Novel Technique for Separating Glycerine from Palm Oil-Based Biodiesel Using Ionic Liquids // *Fuel Processing Technology*. 2010. Vol. 91 (1). P. 116–120.
4. Trotter, D. Z., Todorović, Z. B., Đokić-Stojanović, D. R., Stamenković, O. S., Veljković, V. B. Application of Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents in Biodiesel Production: A Review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. Vol. 61. P. 473–500.
5. Smirnov A., Golikova A., Toikka A., Samarov A., Toikka M. Study of the Liquid–Liquid Equilibrium and Extraction Properties of Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride for the Separation of the Ethanol–Ethyl Formate System for Potential Use in Biofuel Production // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2023. Vol. 62 (1). P. 586–597.

6. Голикова А. Д., Смирнов А. А. Фазовое равновесие в системе пропанол — пропил формиат с глубоким эвтектическим растворителем (хлорид холина : мочеви́на) при 313,15 К // Международный журнал гуманитарных и естественных наук. 2022. № 11–5 (74). С. 125–129.
7. Голикова А. Д., Смирнов А. А. Разделение смеси 1-пропанол — 1-пропил формиат с помощью глубокого эвтектического растворителя (хлорид холина : глутаровая кислота) при 313,15 К // Международный журнал гуманитарных и естественных наук. 2022. № 11–5 (74). С. 119–124.

References

1. Oliveira M. V., Vidal B. T. et al. (Eco)toxicity and biodegradability of protic ionic liquids. *Chemosphere*, 2016, Vol. 147, pp. 460–466.
2. Dai Y., van Spronsen J. et al. Natural deep eutectic solvents as new potential media for green technology. *Analytica Chimica Acta*, 2013, Vol. 766, pp. 61–68.
3. Haууан, М., Мjalli, F. S., Hashim, M. A., AlNashef, I. M. A Novel Technique for Separating Glycerine from Palm Oil-Based Biodiesel Using Ionic Liquids. *Fuel Processing Technology*, 2010, Vol. 91, No. 1, pp. 116–120.
4. Troter, D. Z., Todorović, Z. B., Đokić-Stojanović, D. R., Stamenković, O. S., Veljković, V. B. Application of Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents in Biodiesel Production: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, Vol. 61, pp. 473–500.
5. Smirnov A., Golikova A., Toikka A., Samarov A., Toikka M. Study of the Liquid–Liquid Equilibrium and Extraction Properties of Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride for the Separation of the Ethanol–Ethyl Formate System for Potential Use in Biofuel Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, Vol. 62, No. 1, pp. 586–597.
6. Smirnov A., Golikova A. Fazovoe ravnovesie v sisteme propanol – propil formiat s glubokim evtekticheskim rastvoritelem (hlorid holina : mochevina) pri 313.15 K [Phase equilibrium for the system propanol – propyl formate with deep eutectic solvent (chloride choline: urea) at 313.15 K]. *Mezhdunarodnyj zhurnal gumanitarnyh i estestvennyh nauk* [International Journal of Humanities and Natural Sciences], 2022, No. 11–5 (74), pp. 125–129. (In Russ.).
7. Smirnov A., Golikova A. Razdelenie smesi 1-propanol – 1-propil formiat s pomoshch'yu glubokogo evtekticheskogo rastvoritelya (hlorid holina : glutarovaya kislota) pri 313,15 K [Separation of the system 1-propanol – 1-propyl formate by deep eutectic solvent (chloride choline: glutaric acid) at 313.15 K]. *Mezhdunarodnyj zhurnal gumanitarnyh i estestvennyh nauk* [International Journal of Humanities and Natural Sciences], 2022, No. 11–5 (74), pp. 119–124. (In Russ.).

Информация об авторах

А. А. Смирнов — аспирант;

А. Д. Голикова — кандидат химических наук, старший преподаватель;

М. А. Тойкка — кандидат химических наук, доцент.

Information about the authors

A. A. Smirnov — Graduate Student;

A. D. Golikova — PhD (Chemistry), Senior Lecturer;

M. A. Toikka — PhD (Chemistry), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 546.882'883:542.61
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.040

ОСОБЕННОСТИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СЕРНОКИСЛОТНО-ФТОРИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ НИОБИЙ- И ТАНТАЛСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

**Александр Всеволодович Смирнов¹, Станислав Викторович Жуков²,
Александр Павлович Орлов³, Андрей Валерьевич Нечаев⁴**

1, 2, 3, 4«ГК “Русредмет”», Санкт-Петербург, Россия

¹asmirnov@rusredmet.ru

²szhukov@rusredmet.ru

³orlov.ostrov@yandex.ru

⁴anechaev@rusredmet.ru

Аннотация

Представлены результаты исследований вскрытия ниобий- и танталсодержащего сырья растворами фтористоводородной и серной кислот. Проведены исследования по экстракционной очистке и разделению ниобия и тантала из фторидно-сернокислых растворов с получением оксидов ниобия и оксидов тантала требуемого качества с использованием октанола-1 в качестве экстрагента. Показана возможность утилизации отработанных технологических сульфатно-фторидных растворов с получением сульфата магния семиводного. Изложена информация о проведении работ по использованию пирогидролитиза как безреагентного метода выделения товарных соединений и регенерации фтористоводородной кислоты.

Ключевые слова:

ниобий- и танталсодержащее сырье, вскрытие, экстракция, октанол-1, оксид ниобия, оксид тантала, сульфат магния семиводный, брусит, пирогидролитиз, фтористоводородная кислота

Для цитирования:

Особенности экстракционной сернокислотно-фторидной технологии переработки ниобий- и танталсодержащего сырья / А. В. Смирнов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 223–228. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.040

Original article

FEATURES OF THE EXTRACTION SULFURIC ACID-FLUORIDE TECHNOLOGY FOR PROCESSING NIOBIUM- AND TANTALUM-CONTAINING RAW MATERIALS

Alexander V. Smirnov¹, Stanislav V. Zhukov², Alexander P. Orlov³, Andrey V. Nechaev⁴

1, 2, 3, 4GK “Rusredmet”, Saint Petersburg, Russia

¹asmirnov@rusredmet.ru

²szhukov@rusredmet.ru

³orlov.ostrov@yandex.ru

⁴anechaev@rusredmet.ru

Abstract

The results of researching of the leaching of niobium- and tantalum-containing raw materials by solutions of hydrofluoric and sulfuric acids are presented. Researching have been carried out on the solvent extraction purification and separation of niobium and tantalum from their fluoride-sulfuric acid solutions to obtain niobium oxides and tantalum oxides of the required quality using octanol-1 as an extractant. The possibility of recycling waste technological sulphate-fluoride solutions with the production of magnesium sulfate heptahydrate is shown. Information on the work on the use of pyrohydrolysis as a reagentless method for the isolation of products and the regeneration of hydrofluoric acid is presented.

Keywords:

niobium- and tantalum-containing raw materials, leaching, solvent extraction, octanol-1, niobium oxide, tantalum oxide, magnesium sulfate heptahydrate, brucite, pyrohydrolysis, hydrofluoric acid

For citation:

Features of the extraction sulfuric acid-fluoride technology for processing niobium- and tantalum-containing raw materials / A. V. Smirnov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 223–228. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.040

При переработке ниобий- и танталсодержащих концентратов и сырья используется фтористоводородная (плавиковая) кислота [1, 2]. В связи с высокой стоимостью данного реагента проблема его рационального использования с целью снижения операционных затрат не теряет актуальности. С этим также тесно связаны вопросы утилизации фторсодержащих растворов и экологической опасности производств.

Несмотря на то что экстракционный метод извлечения, разделения и получения чистых и высокочистых оксидов ниобия и тантала из сульфатно-фторидных сред достаточно хорошо изучен [2–4], при разработке экстракционной технологии переработки ниобий- и танталсодержащего сырья необходимо учитывать специфику исходных материалов, осуществить выбор наиболее эффективного экстрагента, оптимизировать условия получения соединений ниобия и тантала на различных стадиях экстракционного процесса, а также опробовать методы обращения с отработанными растворами (например, рафинатами после экстракционного процесса) и способы регенерации дорогостоящей фтористоводородной кислоты.

На основании многолетнего опыта и доступных данных (в том числе подготовленных учеными Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук) [4, 5] нами проведены исследования по разработке гидрометаллургических схем переработки ниобий- и танталсодержащего сырья с получением оксида ниобия и оксида тантала в виде готовой продукции, основные результаты которых представлены в работах [5, 6]. Базовая технологическая схема предлагаемой технологии известна и включает следующие основные стадии: сульфатно-фторидное вскрытие сырья → экстракционное разделение ниобия и тантала с очисткой их от примесей → получение Nb_2O_5 и Ta_2O_5 , однако вопросам рационального использования фтористоводородной кислоты и утилизации фторсодержащих растворов исследователями уделяется незначительное внимание.

Ранее нами было показано [5, 6], что определяющим условием для успешной организации экстракционного разделения при переработке редкометалльных материалов, содержащих Nb_2O_5 и Ta_2O_5 в соотношении от 10 : 1 (например, колумбитовый концентрат) до 1 : 1 (природный колумбито-танталит), является процесс вскрытия исходного сырья. Испытаниями установлены параметры сульфатно-фторидного вскрытия обоих материалов: температура, концентрация и расход фтористоводородной кислоты, а также содержание в смеси до 350–400 г/л серной кислоты положительно влияют на степень извлечения Nb_2O_5 и Ta_2O_5 как из колумбитового концентрата, так и из колумбито-танталита. Показано, что повышение температуры, а также увеличение содержания в смеси фтористоводородной кислоты до 230 г/л и до 400 г/л серной кислоты существенно и положительно влияют на степень извлечения ниобия и тантала. При использовании фтористоводородной кислоты в избытке 30 % от стехиометрически необходимого, через 6 ч в раствор переходит более 90 % Nb_2O_5 и Ta_2O_5 . Наименьшее извлечение ниобия и тантала в раствор отмечено в опытах, характеризующихся низкой концентрацией серной кислоты в растворе, — 0 и 100 г/л, а также низкой температурой — 50 °С (извлечение падает до 58,1–60,8 %). Тонину помола и продолжительность процесса выщелачивания в изученном интервале значений можно отнести к факторам второго порядка по степени их влияния на показатели процесса. Достигнутая в ряде лучших опытов концентрация ниобия и тантала в растворе вполне удовлетворяет требованиям последующего процесса их экстракционного разделения. С этой точки зрения нецелесообразно увеличивать и соотношение жидкой и твердой фаз при выщелачивании концентрата, остановившись на величине Ж : Т на уровне 4,5–5,0. В итоге при вскрытии необходимо выдержать такие условия, чтобы в исходном растворе на экстракционное разделение концентрация Nb_2O_5 находилась на уровне не менее 80–100 г/л, H_2SO_4 ~ 350–400 г/л, F⁻ — 220–240 г/л, Ta_2O_5 — 7–9 г/л. Раствор данного состава направляется на экстракционное разделение ниобия и тантала с очисткой их от примесей.

Для переработки ниобий- и танталсодержащих растворов выбрана схема с коллективной экстракцией ниобия и тантала, промывкой насыщенного экстракта и последующим разделением элементов на стадии селективной реэкстракции и экстракционным разделением Nb_2O_5 и H_2SO_4 из образующегося реэкстракта ниобия; в качестве экстрагента используется октанол-1. Проведены укрупненные непрерывные испытания предлагаемой технологии на многоступенчатом экстракционном каскаде, содержащем экстракторы типа смеситель-отстойник; отработаны режимы экстракции, промывки, реэкстракции ниобия и тантала, экстракционного разделения Nb_2O_5 и H_2SO_4 с получением реэкстрактов ниобия и тантала требуемого для получения оксида ниобия (содержание основного вещества не менее 99,5 %) и оксида тантала (содержание основного вещества не менее 99,9 %) качества.

Изучено распределение Nb_2O_5 и Ta_2O_5 в органической и водной фазах по камерам экстракционного каскада. Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что процесс экстракции идет эффективно на 10–12 ступенях. Для стадии промывки насыщенного экстракта достаточно 5–6 ступеней, для селективной реэкстракции ниобия — 20 ступеней; для реэкстракции тантала — 6–8 ступеней, для экстракционного разделения Nb_2O_5 и H_2SO_4 из образующегося реэкстракта ниобия — 15 ступеней. Установлено, что в оптимальных условиях экстракционного процесса содержание целевых компонентов в реэкстракте ниобия: Nb_2O_5 — 150–170 г/л, Ta_2O_5 — < 0,05 г/л; в реэкстракте тантала: Ta_2O_5 — 15–25 г/л, Nb_2O_5 — 0,05–0,10 г/л.

Далее раствор, содержащий тантал в форме фтортанталовой кислоты, подвергается дополнительной экстракционной очистке для получения оксида тантала чистотой не менее 99,99 % с использованием октанола-1 в качестве экстрагента по разработанной нами ранее технологии [7]. При этом рафинат направляется на утилизацию сульфатно-фторидных растворов с получением сульфата магния семиводного с использованием способа, описание которого представлено ниже.

Реэкстракт ниобия предполагается перерабатывать методом пирогидролиза, разработка которого осуществляется нами в настоящее время.

После осаждения, промывки, просушки и прокалки получены экспериментальные образцы оксида ниобия чистотой не менее 99,5 % и оксида тантала чистотой не менее 99,9 %, соответствующие требованиям российского и мирового рынков редких металлов.

Для разработки новых технологических схем переработки ниобий- и танталсодержащего сырья предлагаются следующие приемы: способ утилизации отработанных технологических сульфатно-фторидных растворов с получением сульфата магния семиводного; использование пирогидролиза как безреагентного метода выделения товарных соединений ниобия и тантала и регенерации основного реагента технологии — фтористоводородной кислоты [8].

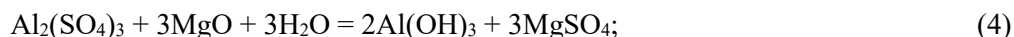
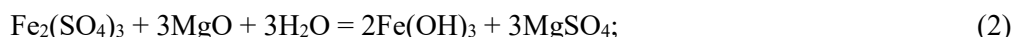
Утилизация отработанных технологических сульфатно-фторидных растворов с получением сульфата магния семиводного

К настоящему времени основным способом утилизации сульфатно-фторидных рафинатов (и других отработанных растворов) является нейтрализация «известковым молоком», характеризующаяся значительными затратами на приобретение извести и последующим получением большого количества твердых отходов.

В связи с этим для утилизации сульфатно-фторидных растворов предложен способ с использованием природного гидроксида магния — брусита. Брусит обладает рядом преимуществ перед гидратной известью: благодаря его использованию магний, содержащийся в утилизируемых растворах, становится не отходом производства, а продуктом — семиводным сульфатом магния, который потенциально может использоваться в качестве удобрений. При использовании брусита также снижается общее количество образующихся твердых и жидких отходов.

В работе используется брусит марки «Агромаг-М» (фракция 0–10 мм). В соответствии со стехиометрией реакций нейтрализации серной кислоты гидроксидом магния и гидроксидом кальция брусита требуется на ~ 20 % меньше, чем извести, что положительно сказывается на объеме приобретаемого материала и затратах на него. Брусит доступен на рынке российского природного сырья и имеет стоимость, сопоставимую со стоимостью гидратной извести.

Для получения сульфата магния семиводного рафинат после экстракционного разделения ниобия и тантала, а также после экстракционного разделения Nb_2O_5 и H_2SO_4 подвергается нейтрализации и очистке от примесей. Рафинат представляет собой сильноокислый сульфатно-фторидный раствор с содержанием сульфатов железа, марганца, титана, циркония, алюминия, кальция и др. При нейтрализации компоненты исходного раствора взаимодействуют с пульпой брусита следующим образом:



Учитывая рН гидратообразования указанных выше элементов, раствор необходимо нейтрализовать до рН = 10,0–11,0 для количественного осаждения всех примесей. Однако при этом начинает осаждаться $Mg(OH)_2$ ($pH_{гидр}^0 \sim 10$ ед.), что приводит к значительным потерям магния с железистым осадком. Поэтому в процессе нейтрализации необходимо поддерживать рН = 7,0–7,5. В данном интервале рН количественно осаждаются гидроксиды железа (III), алюминия (III), тогда как гидроксиды железа (II) и марганца (II) осаждаются частично. Поэтому необходимо окислять образующиеся в результате нейтрализации гидроксиды железа (II) и марганца (II) до легкоосаждаемых форм.

Исходя из результатов химического анализа рассчитано необходимое стехиометрическое количество MgO для нейтрализации сульфатно-фторидных рафинатов. Требуемое количество брусита добавляется к раствору порционно, при перемешивании и контролировании рН получаемой пульпы. При достижении рН значения 7,0–7,5 ед. подача прекращается. Поскольку в исходном растворе основная примесь — железо (+2) — находится в растворимой форме, для осаждения железа (+3) в полученную пульпу добавляется требуемое количество 35 %-й перекиси водорода. Выдержка пульпы проводится при перемешивании в течение 2,5–3,0 ч при температуре 70–90 °С. Следует отметить, что нейтрализация раствора сульфата магния и очистка от примесей проводятся с использованием брусита, содержащего также и до 5 % CaO . Оксид кальция также участвует в нейтрализации свободной серной кислоты с образованием гипса $CaSO_4$, что приводит к значительному улучшению фильтрации осадка гидроксидов. Далее очищенный раствор подвергается упарке и кристаллизации с получением сульфата магния семиводного.

В готовом продукте (сульфате магния семиводном) лимитируется содержание таких токсичных примесей, как свинец, ртуть, кадмий, мышьяк. В результате работ получен экспериментальный образец, результаты химического анализа которого приведены в таблице.

Результаты химического анализа образца сульфата магния семиводного

Показатель	Результат
Массовая доля кальция (Ca), %	0,10
Массовая доля железа (Fe), %	< 0,01
Массовая доля марганца (Mn), %	< 0,01
Массовая доля свинца (Pb), мг/кг	< 0,5
Массовая доля ртути (Hg), мг/кг	< 0,1
Массовая доля кадмия (Cd), мг/кг	< 0,05
Массовая доля мышьяка (As), мг/кг	< 0,5

Образец удовлетворяет требованиям по содержанию макро- и микроэлементов, а также токсичных примесей, предъявляемым к сульфату магния семиводному, предназначенному для внесения при подкормке под овощные, кормовые, плодовые, ягодные, цветочные культуры, выращиваемые в открытом и защищённом грунтах в сельских коллективных и фермерских хозяйствах [9].

Пирогидролиз

Как показывает мировая практика, наиболее эффективным методом получения высокочистых соединений из растворов является метод жидкостной экстракции с использованием селективных экстрагентов, а способом получения из растворов порошков металлов с минимальным содержанием примесей — газофазный метод (spray roasting), или пирогидролиз солевых растворов в аппаратах типа «Андрец Рутнер» или их аналогах [8, 10].

В этом направлении в последние годы нами накоплен существенный задел. Показано, что методы пирогидролиза нашли наиболее широкое применения в черной металлургии для регенерации травильных растворов, главным образом хлорида железа. В то же время имеется достаточно исследований, позволяющих осуществить промышленную реализацию процессов пирогидролиза фтотитановых, фторниобиевых и фтортанталовых кислот с высокой степенью регенерации фтористоводородной кислоты. Однако освоению данного способа препятствуют недостаточная изученность процесса и сложности в аппаратном оформлении. Также проведена сравнительная экономическая оценка инвестиционных и операционных затрат на создание производства оксида ниобия двумя методами: аммиачным гидролизом (классическая технология) и пирогидролизом. По проведенной оценке, инвестиционные затраты для создания производства оксида ниобия методом пирогидролиза в ~ 1,8–2,0 раза

меньше инвестиционных затрат для создания производства по осадительному методу. При этом усредненная реагентная себестоимость оксида ниобия в производстве по пирогидролизному методу в ~ 7 раз ниже себестоимости товарных продуктов по осадительному методу.

Подготовлена конструкторская документация и — впервые в России — создана установка пирогидролиза фторидных растворов ниобия и тантала производительностью до 20 л/ч. Причем отличием от классической реализации является то, что процесс организован в режиме прямотока и сжигание раствора осуществляется в пламени. В настоящее время установка находится в стадии пусконаладочных работ.

Возвратная (образующаяся в процессе пирогидролиза раствора фторниобиевой кислоты) фтористоводородная кислота имеет концентрацию фтористого водорода, составляющую не более 20 % мас., и не пригодна без её укрепления для возврата в процесс и дальнейшего использования в получении ниобия и тантала из исходного сырья. Такое содержание не соответствует требуемому для процесса вскрытия, в связи с чем ставится задача по повышению концентрации возвратной фтористоводородной кислоты до 35–38 % мас. В связи с этим нами предложен способ ректификации возвратной фтористоводородной кислоты с отгонкой излишнего количества воды и получением на выходе требуемой концентрации кислоты [11].

В итоге следует отметить следующие особенности процессов экстракционного разделения ниобия и тантала при переработке ниобий- и танталсодержащего сырья: 1) определяющим условием для успешной организации экстракционного передела при переработке ниобий- и танталсодержащего сырья является процесс вскрытия исходного сырья; 2) наличие у октанолов благоприятного набора физико-химических свойств, сочетающегося с высокой экстракционной эффективностью и селективностью, выделяет их из ряда известных нейтральных кислородсодержащих реагентов и делает целесообразным для практического применения для экстракционного разделения ниобия и тантала; на основании укрупненно-лабораторных и пилотных испытаний разработана и опробована схема экстракционного разделения ниобия и тантала с использованием октанола-1 в качестве экстрагента; 3) утилизация отработанных технологических сульфатно-фторидных растворов в сульфат магния семиводный позволяет минимизировать количество отходов (твердых и жидких); исследованиями показано, что при использовании брусита осуществляется нейтрализация и очистка технологических растворов от примесей с образованием раствора сульфата магния; раствор сульфата магния содержит минимальное количество примесей и может быть рассмотрен для получения кристаллического сульфата магния семиводного, используемого в качестве удобрений; 4) работы по освоению процесса пирогидролиза имеют большой практический интерес, заключающийся в разработке технологии получения оксидов ниобия и тантала из кислотных растворов с регенерацией фтористоводородной кислоты, повторно используемой в технологическом процессе.

В настоящее время исследования по тематике продолжаются.

Список источников

1. Ниобий и тантал / А. Н. Зеликман, Б. Г. Коршунов, А. В. Елютин, А. М. Захаров. М.: Металлургия, 1990. 296 с.
2. Калинин В. Т., Николаев А. И., Захаров В. И. Гидрометаллургическая комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья. Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 1999. 225 с.
3. Николаев А. И. Переработка нетрадиционного титанового сырья Кольского полуострова. Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 1991. 118 с.
4. Разделение и очистка ниобия и тантала экстракцией октанолом из растворов переработки отечественного колумбитового концентрата / И. В. Бакланова, В. Г. Майоров, В. К. Копков и др. // Химическая технология. 2001. № 2. С. 28–32.
5. Нечаев А. В., Смирнов А. В., Сибилев А. С., Соколов В. Д., Кознов А. В., Поляков Е. Г. Гидрометаллургическая переработка колумбитового концентрата Зашихинского месторождения // Химическая технология. 2017. № 2. С. 81–88.
6. Смирнов А. В., Сибилев А. С., Нечаев А. В. и др. Гидрометаллургическая переработка колумбитового концентрата // Сб. тр. Кольского научного центра РАН. 2015. № 2. С. 94–96.
7. Нечаев А. В. Инновационная технология магнийтермического получения высокочистого металлического тантала: дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2011. 173 с.
8. Склокин Л. И., Зоц Н. В., Герасимова Л. Г., Николаев А. И., Калинин В. Т. Метод пирогидролиза фторидных растворов ниобия и титана в пламени природного газа в технологии лопарита // Труды Всеросс. конф.: Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов. М., 2002. С. 290–294.

9. Технические условия № 20.20.19–006–50721851–2019 «Сульфат магния семиводный».
10. Nikolaev A. I., Maiorov V. G. New approaches to niobium and tantalum extraction technology // *Doklady Chemistry*. 2007. Vol. 415, Part I. P. 167–169.
11. Заявка № 2022111497/04(024198) РФ, МПК С 01 В 7/19 (2006.01). Способ концентрирования фтористоводородной кислоты; заявл. 27.04.2022.

References

1. Zelikman A. N., Korshunov B. G., Elyutin A. V., Zaharov A. M. *Niobij i tantal* [Niobium and tantalum]. Moscow, Metallurgiya, 1990, 296 p. (In Russ.).
2. Kalinnikov V. T., Nikolaev A. I., Zaharov V. I. *Gidrometallurgicheskaya kompleksnaya pererabotka netradicionnogo titano-redkometall'nogo i al'yumosilikatnogo syr'ya* [Hydrometallurgical complex processing of non-traditional titanium-rare-metal and aluminosilicate raw materials]. Apatity, Izd. KNCz RAN, 1999, 225 p. (In Russ.).
3. Nikolaev A. I. *Pererabotka netradicionnogo titanovogo syr'ya Kol'skogo poluostrova* [Processing of non-traditional titanium raw materials of the Kola Peninsula]. Apatity, Izd. KNCz RAN, 1991, 118 p. (In Russ.).
4. Baklanova I. V., Majorov B. G., Kopkov V. K. i dr. Razdelenie i oчитка niobiya i tantala ekstrakciej oktanolom iz rastvorov pererabotki otechestvennogo kolumbitovogo koncentrata [Separation and purification of niobium and tantalum by extraction with octanol from solutions of processing domestic columbite concentrate]. *Himicheskaya tehnologiya* [Chemical technology], 2001, No. 2, pp. 28–32. (In Russ.).
5. Nechaev A. V., Smirnov A. V., Sibilev A. S., Sokolov V. D., Koznov A. V., Polyakov E. G. *Gidrometallurgicheskaya pererabotka kolumbitovogo koncentrata Zashihinskogo mestorozhdeniya* [Hydrometallurgical processing of columbite concentrate from the Zashikhinsk deposit]. *Himicheskaya tehnologiya* [Chemical technology], 2017, No. 2, pp. 81–88. (In Russ.).
6. Smirnov A. V., Sibilev A. S., Nechaev A. V. etc. *Gidrometallurgicheskaya pererabotka kolumbitovogo koncentrata* [Hydrometallurgical processing of columbite concentrate]. *Sb. tr. Kol'skogo nauchnogo centra RAN* [Collect. Proc. of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences], 2015, No. 2, pp. 94–96. (In Russ.).
7. Nechaev A. V. *Innovacionnaya texnologiya magnijtermicheskogo polucheniya vy` sokochistogo metallicheskogo tantala: dis. kand. texn. nauk* [Innovative technology of magnesium-thermal production of high-purity metallic tantalum: dis. Cand. Tech. Sciences]. Saint Petersburg, 2011, 173 p. (In Russ.).
8. Sklokin L. I., Zocz N. V., Gerasimova L. G., Nikolaev A. I., Kalinnikov V. T. *Metod pirogidroliza fluoridnyh rastvorov niobiya i titana v plameni prirodno go gaza v texnologii loparita* [Method of pyrohydrolysis of fluoride solutions of niobium and titanium in a natural gas flame in loparite technology]. *Trudy Vseross. konf.: Processy goreniya i vzryva v fizikoximii i texnologii neorganicheskix materialov* [Proceedings of the All-Russian Conf.: Combustion and explosion processes in physical chemistry and technology of inorganic materials]. Moscow, 2002, pp. 290–294. (In Russ.).
9. Технические условия [Technical conditions]. No. 20.20.19–006–50721851–2019 “Сульфат магния семиводный” [Magnesium sulfate heptahydrate]. (In Russ.).
10. Nikolaev A. I., Maiorov V. G. New approaches to niobium and tantalum extraction technology. *Doklady Chemistry*, 2007, Vol. 415, Part I, pp. 167–169.
11. Заявка No [Application] 2022111497/04(024198) RF, МПК C01B7/19 (2006.01). *Sposob koncentrirvaniya fluoristovodorodnoj kisloty* [Method for concentrating hydrofluoric acid], appl. 27.04.2022. (In Russ.).

Информация об авторах

- А. В. Смирнов** — кандидат технических наук, руководитель НИЦ;
С. В. Жуков — кандидат технических наук, заместитель руководителя НИЦ;
А. П. Орлов — кандидат технических наук, ведущий инженер-технолог;
А. В. Нечаев — кандидат технических наук, генеральный директор.

Information about the authors

- A. V. Smirnov** — PhD (Engineering), head of R & D Department;
S. V. Zhukov — Deputy Head of R & D Department
A. P. Orlov — PhD (Engineering), lead process-engineer;
A. V. Nechaev — PhD (Engineering), CEO.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 66.06
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.041

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННОГО МЕДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Артем Юрьевич Соколов¹, Елена Анатольевна Щелокова², Константин Адамович Воронцов³, Александр Георгиевич Касиков⁴

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

³*«ПромТехРециклинг», Самара, Россия*

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

²*e.shchelokova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3374-6856>*

³*vokoad@mail.ru*

⁴*a.kasikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>*

Аннотация

Представлены данные о выделении солей ценных металлов из отработанного медного электролита. Показано, что при его переработке возможно получение меди, раствора сульфата цинка, оксида железа(III), карбоната никеля, а также разбавленной серной кислоты.

Ключевые слова:

медь, экстракция, цементация, гидролитическое осаждение

Для цитирования:

Комплексная переработка отработанного медного электролита / А. Ю. Соколов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 229–233. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.041

Original article

COMPLEX RECYCLING OF SPENT COPPER ELECTROLYTE

Artem Yu. Sokolov¹, Elena A. Shchelokova², Konstantin A. Vorontsov³, Alexandr G. Kasikov⁴

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

³*“Industrial Recycling Technologies” Ltd, Samara, Russia*

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

²*e.shchelokova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3374-6856>*

³*vokoad@mail.ru*

⁴*a.kasikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>*

Abstract

The paper presents data on obtaining valuable metal salts from the spent copper electrolyte. During its treatment, it is possible to produce copper, zinc sulfate solution, iron(III) oxide, nickel carbonate, and dilute sulfuric acid.

Keywords:

copper, solvent extraction, cementation, hydrolytic precipitation

For citation:

Complex recycling of spent copper electrolyte / A. Yu. Sokolov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 229–233. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.041

Введение

Около 20 % меди в мире производится посредством электролиза [1]. В отличие от многих цветных металлов электрорафинирование и электроэкстракция меди возможны при наличии в растворе достаточно большого количества примесных элементов, так как осаждение меди начинается при более положительном потенциале, чем у многих металлов. Однако со временем концентрация примесей в электролите становится слишком высокой, поэтому его часть вынуждены отсекают из общего потока и выводить из производства для утилизации. При утилизации отсечных электролитов на заводах, перерабатывающих вторичное медное сырье, их зачастую подвергают нейтрализации. Например, нейтрализацию медного электролита известью проводят сначала до pH 1,5–2,0 [2]. Далее в фильтрат после отделения гипса добавляют известь до pH 8–8,5 и осаждают гипсогидрат, содержащий 11 % никеля, который предложено направлять на пиропереработку.

При выводе медного электролита на утилизацию его отсечка ведется по примеси, которая оказывает наиболее отрицательное влияние на процесс. Обычно такой примесью является железо, концентрацию которого поддерживают на уровне не более 1,5 г/л, так как с дальнейшим увеличением его содержания снижается качество катодной меди [3].

Для удаления из медного электролита железа нами ранее разработан экстракционный способ извлечения железа(III) с помощью технической ди-2-этилгексилфосфорной кислоты [4]. Однако организация извлечения только железа может снизить лишь часть объёма сернокислого раствора, выводимого на утилизацию, но не позволяет устранить проблему полностью, так как в электролите неизбежно будет проходить накопление и других примесей, включая никель и цинк. Таким образом, целью данного исследования является изучение комплексной переработки отработанного медного электролита.

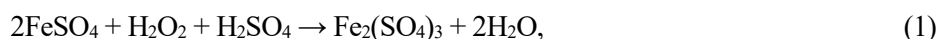
В качестве исходного раствора для переработки выступал отработанный электролит медного производства предприятия «Фосфохим», содержащий, г/л: Ni — 16,4, Cu — 4,45, Zn — 10, Fe — 2,15, H₂SO₄ — 220 и модельные растворы схожего состава.

Результаты

Как известно, в сульфатных растворах разделение цветных металлов возможно с использованием катионообменных экстрагентов в слабокислой или нейтральной средах. Вследствие чего первоначально решалась задача по удалению избыточной серной кислоты. Эффективным способом извлечения кислоты является её экстракция третичными аминами, которая ранее применялась для извлечения H₂SO₄ из никелевых и медных сульфатных растворов [5, 6]. Третичные амины (ТАА) экстрагируют серную кислоту в широком интервале концентраций, но они не могут быть использованы в чистом виде из-за высокой вязкости, поэтому применяются обычно в виде 20–40 %-х растворов. Наиболее эффективными для извлечения серной кислоты из электролита можно считать смеси 40 % ТАА в октаноне-2 и 35 % ТАА в Escaid 110, при экстракции которыми степень извлечения кислоты составила более 90 % за три ступени при соотношении О : В = 5 : 1. При реэкстракции водой на 5 ступенях был получен реэкстракт с концентрацией серной кислоты 150 г/л.

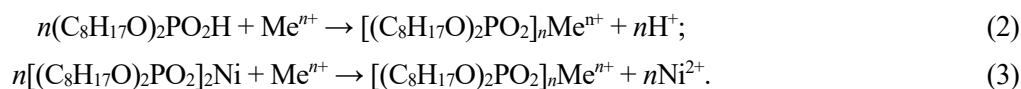
При разделении металлов после экстракции серной кислоты медь удаляли посредством её цементации с последующей переработкой цементной меди совместно со вторичным сырьем. Наиболее распространённым металлом для цементации меди является железо [7, 8]. Известно, что скорость цементации возрастает с увеличением температуры процесса, оптимальное время цементации лежит в диапазоне 0,5–1 ч при избытке железа по отношению к меди [7]. В связи с этим проведена цементация меди из сульфатного раствора при температуре 70 °С, постоянном перемешивании, соотношении Т : Ж = 1 : 50 в течение 1 ч. Степень извлечения меди из раствора составила более 99 %.

В связи с тем что в растворе после цементации меди железо находится в двухвалентном состоянии, отделение железа от цинка и никеля гидролитическим методом не представляется возможным, так как значения рН начала гидратообразования и полного осаждения металлов соответственно: Fe(II) = 7,5 и 9,7, Zn(II) = 6,4 и 8,0, а Ni(II) = 7,7 и 9,5 [9], поэтому для дальнейшего их разделения необходим перевод всего железа в трёхвалентное состояние, причём в качестве окислителя выбрана перекись водорода. Процесс окисления можно описать уравнением:



из которого очевидно, что для окисления 1 моль Fe(II) требуется 0,5 моль 30 %-го раствора H₂O₂. Экспериментально установлено, что для количественного окисления железа необходим двукратный избыток перекиси от стехиометрического при температуре, близкой к температуре кипения раствора. После количественного окисления железа до трёхвалентного состояния возможно его удаление гидролитическим способом, однако необходимость дальнейшего складирования или утилизации железистого кека и потеря цветных металлов, соосаждённых с Fe(III), приводят как к загрязнению окружающей среды, так и к снижению эффективности производства. В качестве альтернативного способа удаления железа(III) из отработанного электролита опробована его экстракция. В качестве экстрагента применялась ди-2-этилгексилфосфорная кислота (ДЭГФК), извлекающая как железо(III) [4], так и цинк [10]. Ранее нами было показано, что экстракцию Fe(III) раствором ДЭГФК целесообразно проводить при температуре 50 °С [4]. Перед экстракцией предпочтительно переводить экстрагент в солевую форму

во избежание подкисления раствора (уравнение 2). В связи с тем что основным компонентом рафината после экстракции является никель, целесообразен перевод Д2ЭГФК непосредственно в никелевую форму во избежание дальнейших операций по очистке и разделению никеля в растворе от нововведённых примесных компонентов. В результате экстракционный процесс можно записать в виде уравнения (3):



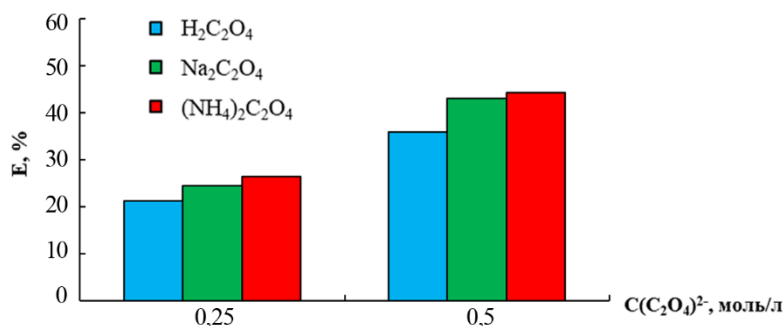
При изучении экстракции железа и цинка также происходило сравнение экстракционной способности технической и чистой Д2ЭГФК по отношению к данным металлам из раствора состава, г/л: Ni — 19,9, Zn — 9,0, Fe — 7,27, рН = 2,0. Для экстракции применялась смесь, содержащая 30 % Д2ЭГФК, 15 % октанола-1 и 55 % инертного разбавителя Escaid 100. Полученные результаты представлены в таблице. Железо и цинк практически количественно извлекаются за одну ступень при исследуемых параметрах как технической, так и чистой Д2ЭГФК. Значительный рост концентрации никеля обусловлен его переходом из органической фазы в водную в ходе экстракции (уравнение 3). Таким образом, после экстракции железа(III) и цинка Д2ЭГФК в водной фазе единственным макрокомпонентом остается никель, который после гидrolитической доочистки от примесных остатков металлов целесообразнее всего выделить из раствора осаждением в виде карбоната никеля.

Экстракция железа(III) и цинка из сульфата никеля. О : В = 3:1, $\tau = 5$ мин, $t = 50$ °С

Экстрагент	С(Ме) в рафинате, г/л			Е(Ме), %	
	Fe	Ni	Zn	Fe	Zn
Д2ЭГФК (ч)	0,03	36,37	0,019	99,6	99,8
Д2ЭГФК (т)	0,03	36,94	0,029	99,6	99,7

Для разделения железа и цинка на стадии реэкстракции использовалась разбавленная серная кислота. Установлено, что извлечение цинка из органической фазы серной кислотой концентрацией 0,5–1 моль/л превышает 96 %, в то время как максимальное извлечение железа составляет 1,3 %. Для снижения концентрации железа в цинковом реэкстракте рекомендуется применять серную кислоту концентрацией 0,5 моль/л, что позволит использовать ранее полученный раствор H_2SO_4 .

Для реэкстракции железа(III) из Д2ЭГФК изучались многие реагенты [11], среди которых высокую эффективность показала щавелевая кислота. Нами проведено сравнение эффективности оксалатсодержащих реагентов для реэкстракции Fe(III) из технической Д2ЭГФК (рисунок). Установлено, что извлечение Fe(III) в водную фазу увеличивается в ряду $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 < \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 < (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Несмотря на то что оксалат аммония является более эффективным реагентом, для реэкстракции рекомендуется применение оксалата натрия в связи с возможностью его регенерации и повторным использованием. Так, при добавлении к реэкстракту раствора соды происходит гидролиз железа(III) с образованием осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$, из которого после фильтрации возможно получение Fe_2O_3 . Фильтрат при этом направляют в оборот на стадию реэкстракции. Помимо этого, посредством фотохимического восстановления в оксалатном растворе нами установлена возможность получения прекурсора для синтеза электродных материалов — оксалата железа(II) [12], что позволяет также частично регенерировать реэкстрагент.



Реэкстракция Fe(III) оксалатсодержащими реагентами. $\text{C}(\text{Fe}^{3+})_0 = 13,66$ г/л, О : В = 1 : 1, $t = 50$ °С, $\tau = 5$ мин

Выводы

Разработана схема комплексной переработки отсечного медного электролита после его обезмеживания, включающий экстракцию серной кислоты, цементацию меди, окисление железа(II), совместную экстракцию железа(III) и цинка(II), последовательную реэкстракцию цинка, затем железа, а также осаждение из очищенного раствора карбоната никеля. Согласно схеме, продуктами переработки являются: регенерированная серная кислота, медный цементат, раствор сульфата цинка, чистый оксид или оксалат железа(II) и основной карбонат никеля.

Список источников

1. Elrefaey A., GuJ Y., James D., Kneen C., Crabbe I., Sienz J. An investigation of the failure mechanisms of lead anodes in copper electrowinning cells // *Engineering Failure Analysis*. 2020. Vol. 108. Article № 104273.
2. Садыков Р. Р., Шульга Е. В., Петров А. Ф., Котухов С. Б. Двухстадийная нейтрализация медно-никелевых сернокислых растворов медного завода // *Цветные металлы*. 2015. № 6. С. 54–59.
3. Набойченко С. С., Смирнов В. И. *Гидрометаллургия меди*. М.: *Металлургия*, 1974. 272 с.
4. Соколов А. Ю., Касиков А. Г., Багрова Е. Г. Экстракционная очистка сернокислых растворов от железа ди-2-этилгексилфосфорной кислотой // *Материалы международной конференции «Инновационные процессы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья» (Плаксинские чтения)*. 2020. С. 270–272.
5. Пат. 2485190 РФ Способ переработки никелевого штейна / Касиков А. Г., Иванова М. А., Багрова Е. Г., Овчинников Г. А., Павлов С. Ф., Рыбин С. Г.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. науч. центра РАН. № 2011145852/02; заявл. 10.11.2011; опубл. 20.06.2013, Бюл. № 17.
6. Gottlieb K., Grinbaum B., Chen D., Stevens G. W. Recovery of sulfuric acid from copper tank house electrolyte bleeds // *Hydrometallurgy*. 2000. Vol. 56. pp. 293–307.
7. Klyushnikov A. M. Removal of Copper from Underspoil Water of Mines by Cementation // *Journal of Mining Science*. 2020. Vol. 56. № 1. pp. 142–148.
8. Бабенко С. А., Пинигин С. А., Тасоев Р. И. Исследование процесса цементации меди железными стружками // *Известия ТПИ*. 1976. Т. 275. С. 92–95.
9. pH осаждения гидроксидов металлов [Электронный ресурс] // *Аналитическая химия*. URL: <https://www.freechemistry.ru/osadok.htm> (дата обращения: 25.01.2023).
10. Pereira D. D., Rocha S. D. F., Mansur M. B. Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid-liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid) // *Separation and Purification Technology*. 2007. Vol. 53. pp. 89–96.
11. Singh D. K., Mishra S. L., Singh H. Stripping of iron(III) from the D2EHPA + TBP extract produced during uranium recovery from phosphoric acid by oxalic acid // *Hydrometallurgy*. 2006. Vol. 81. pp. 214–218.
12. Соколов А. Ю., Касиков А. Г. Получение и идентификация оксалата железа(II) из промпродуктов и отходов медно-никелевого производства // *Сборник статей XII Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу*. 2022. С. 103–104.

References

1. Elrefaey A., GuJ Y., James D., Kneen C., Crabbe I., Sienz J. An investigation of the failure mechanisms of lead anodes in copper electrowinning cells. *Engineering Failure Analysis*, 2020, Vol. 108, Article No 104273.
2. Sadykov R. R., Shul'ga E. V., Petrov A. F., Kotuhov S. B. Dvuhstadijnaja nejtralizacija medno-nikelevykh sernokislykh rastvorov mednogo zavoda [Two-stage neutralization of copper-nickel sulfate solutions of a copper plant]. *Cvetnye metally* [Non-ferrous Metals], 2015, No 6, pp. 54–59. (In Russ.).
3. Naboichenko S. S., Smirnov V. I. *Gidrometallurgija medi* [Copper Hydrometallurgy]. Moscow, Metallurgija, 1974, 272 p. (In Russ.).
4. Sokolov A. Yu., Kasikov A. G., Bagrova E. G. Jekstrakcionnaja ochistka sernokislykh rastvorov ot zheleza di-2-jetilgeksilfosfornoj kislotoj [Extractive purification of iron sulfate solutions of di-2-ethylhexyl phosphoric acid]. *Materialy mezhdunarodnoj konferencii Innovacionnye processy kompleksnoj pererabotki prirodnogo i tehnogennogo mineral'nogo syr'ja (Plaksinskie chtenija)* [Proceedings of international conference “Innovative processes of complex treatment of natural and man-made mineral raw materials” (Plaksinsky Readings)], 2020, pp. 270–272. (In Russ.).
5. Pat. 2485190 RF Sposob pererabotki nikeljevogo shtejna [Nickel matte processing method] / Kasikov A. G., Ivanova M. A., Bagrova E. G., Ovchinnikov G. A., Pavlov S. F., Rybin S. G.; In-t himii i tehnologii redkih jelementov i mineral'nogo syr'ja Kol. nauch. centra RAN. No 2011145852/02; zajavl. 10.11.11; opubl. 20.06.13, Bjul. No. 17. (In Russ.).

6. Gottlieb K., Grinbaum B., Chen D., Stevens G. W. Recovery of sulfuric acid from copper tank house electrolyte bleeds. *Hydrometallurgy*, 2000, Vol. 56, pp. 293–307.
7. Klyushnikov A. M. Removal of Copper from Underspoil Water of Mines by Cementation. *Journal of Mining Science*, 2020, Vol. 56, No 1, pp. 142–148.
8. Babenko S. A., Pinigin S. A., Tasoev R. I. Issledovanie processa cementacii medi zheleznyimi struzhkami [Study of the process of cementation of copper with iron shavings]. *Izvestija TPI* [Bulletin of the TPU], 1976, Vol. 275, pp. 92–95. (In Russ.).
9. pH osazhdenija gidroksidov metallov [pH precipitation of metal hydroxides. Analiticheskaja himija. Available at: <https://www.freechemistry.ru/osadok.htm> (accessed 25.01.2023).
10. Pereira D. D., Rocha S. D. F., Mansur M. B. Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid-liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid). *Separation and Purification Technology*, 2007, Vol. 53, pp. 89–96.
11. Singh D. K., Mishra S. L., Singh H. Stripping of iron(III) from the D2EHPA + TBP extract produced during uranium recovery from phosphoric acid by oxalic acid. *Hydrometallurgy*, 2006, Vol. 81, pp. 214–218.
12. Sokolov A. Yu., Kasikov A. G. Poluchenie i identifikacija oksalata zheleza(II) iz promproduktov i othodov medno-nikelevogo proizvodstva [Synthesis and identification of iron(II) oxalate from intermediate products and wastes of copper-nickel production]. *Sbornik statej XII Mezhdunarodnogo Kurnakovskogo soveshhanija po fiziko-himicheskomu analizu* [Abstracts of the XII. International Kurnakov Conference in Physical and Chemical Analysis], 2022, pp. 103–104. (In Russ.).

Информация об авторах

А. Ю. Соколов — аспирант;

Е. А. Щелокова — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

К. А. Воронцов — главный технолог;

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

Information about the authors

A. Yu. Sokolov — PhD Student;

E. A. Shchelokova — PhD (Technic), senior researcher;

K. A. Vorontsov — chief technologist;

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

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.042

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КРИСТОБАЛИТА В КВАРЦЕВОМ СТЕКЛЕ, ПОЛУЧЕННОМ НА ПЛАЗМОТРОНАХ ОТКРЫТОГО АКЦИОНЕРНОГО ОБЩЕСТВА «ДИНУР» ИЗ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА РАМЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Галина Александровна Сычева¹, Артём Юрьевич Колобов²

^{1, 2}Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

¹sycheva_galina@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4833-7476>

²art.kolobov@yandex.ru

Аннотация

Рассмотрены особенности кристаллизации кристобалита в кварцевом стекле, полученном на плазматронах ОАО «Динур», сырьем для плавки которого является кварцевый песок Раменского горно-обогатительного комбината. На высокотемпературном dilatометре DIL-402 компании Netzsch (Германия) получены зависимости изменения линейных размеров образцов кварцевого стекла в различных режимах нагревания — охлаждения. Смоделирован процесс службы огнеупорной кварцевой керамики из непрозрачного кварцевого стекла.

Ключевые слова:

кварцевое стекло, кристобалит, кинетика кристаллизации

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук 1021050501067-6-1.4.3 (№ 0097-2022-0003). Государственное задание по теме научно-исследовательской работы № 1021050501067-6-1.4.3 (№ 0097-2022-0003).

Для цитирования:

Сычева Г. А., Колобов А. Ю. Особенности кристаллизации кристобалита в кварцевом стекле, полученном на плазматронах открытого акционерного общества «Динур» из кварцевого песка Раменского месторождения // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 234–239. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.042

Original article

FEATURES OF CRYSTALLIZATION OF CRISTOBALIT IN QUARTS GLASS OBTAINED ON PLASMOOTRONS OF JSC “DINUR” FROM QUARTS SAND OF THE RAMENSKOYE DEPOSIT

Galina A. Sycheva¹, Artem Yu. Kolobov²

^{1, 2}I. V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia

¹sycheva_galina@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4833-7476>

²art.kolobov@yandex.ru

Abstract

The features of crystallization of cristobalite in quartz glass obtained on plasma torches of JSC "Dinur", the raw material for melting of which is quartz sand of the Ramenskoye mining and Processing Plant, are considered. On the high-temperature dilatometer DIL-402 of the company "Netzsch" (Germany), dependences of changes in the linear dimensions of quartz glass samples in various heating-cooling modes were obtained. The service process of refractory quartz ceramics made of opaque quartz glass is modeled.

Keywords:

quartz glass, cristobalite, crystallization kinetics

Acknowledgments:

the work was supported by the federal budget, the topic of the state assignment of the I. V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences 1021050501067-6-1.4.3 (№ 0097-2022-0003). State assignment on the research topic No. 1021050501067-6-1.4.3 (No. 0097-2022-0003).

Для цитирования:

Sycheva G. A., Kolobov A. Yu. Features of crystallization of cristobalite in quartz glass obtained on plasmotrons of JSC "Dinur" from quartz sand of the Ramenskoye deposit // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 234–239. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.042

Введение

Исследованиям свойств кварцевого стекла, получаемого как традиционными методами, так и золь-гель методом (совокупностью гидролиза тетраалкоксисиланов и поликонденсации образующихся соединений) посвящено значительное количество публикаций [1–7]. Свойства исходного сырьевого материала являются

определяющими характеристиками физико-химических процессов, происходящих при плавке кварцевого стекла. От них зависят и свойства синтезированного стекла. Устойчивость кварцевого стекла к кристаллизации является одной из важнейших характеристик этого материала, она определяет возможности и условия применения изделий из него при высоких температурах. Как правило, кристаллизация происходит на технологических включениях, дефектах стекломассы, различных примесях и газовых пузырьках. В данной работе исследовались особенности кристаллизации кристобалита в кварцевом стекле, полученном на плазматронах ОАО «Динур» из кварцевого песка Раменского месторождения.

Методы и аппаратура

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на установке «ДРОН-7». Кривые нагревания кварцевых стекол получали на высокотемпературном dilatометре DIL-402 фирмы Netzsch. Оптическая микроскопия в отраженном свете выполнялась на микроскопе Neophot 32, в проходящем — на микроскопе Jenaval (оба производства фирмы Carl Zeiss, Jena, Германия).

Эксперимент

В ОАО «Динур» сырьем для производства кварцевого стекла служит кварцевый песок месторождения Раменского, обогащенный и очищенный на Раменском горно-обогатительном комбинате. По данным химического анализа, на $99,2 \pm 0,2$ % он состоит из SiO_2 , а в качестве примесей обнаружены оксиды железа, титана, кальция, алюминия и вода. Плавка кварцевого песка осуществляется в плазматронах на подложку из того же материала в плазменной установке. При нарастании слитка в процессе плавления песка он постепенно опускается вниз, вытягивается из плавильной камеры и помещается в зону охлаждения, где очищается от внешней оболочки слитка, загрязнений, включений графитовых электродов. Очищенные слитки измельчаются, сортируются по фракциям на (0–5) мм и свыше 5 мм и идут на производство кварцевых изделий.

Результаты рентгенофазового анализа

Получены дифрактограммы кварцевого стекла при температурах 1200, 1300 и 1400 °С с выдержкой 1, 2 и 5 ч для каждой температуры (рис. 1, *a–в*).

Оценка количества образовавшейся кристаллической фазы проводилась на основе использования эталона и данных как о величине интегральной интенсивности, так и о высоте дифракционного пика, определяемого для кристобалита при данном угле рассеяния. Эталон служил максимально закристаллизованный при данной температуре образец. В качестве величины, характеризующей степень закристаллизованности, использовалось отношение α (% кристобалита):

$$\alpha = V(T, t) / V_{\max},$$

где $V(T, t)$ — объем образовавшейся фазы кристобалита при температуре T в момент времени t ; V_{\max} — объем, соответствующий полной длительности эксперимента. Для устранения эффекта текстурирования проводилось десятикратное измерение интенсивности эталоном и использовалось среднее значение. Интенсивность рассеяния изучаемых образцов усреднялась по результатам всех измерений. Погрешность определения количества кристаллической фазы не превышала 5 %. Для оценки количества кристаллической фазы использовались как интегральная интенсивность, так и высота пика, которую можно использовать вместо интегральной интенсивности при достаточно узких пиках на дифрактограммах. Данные, представленные на рис. 1, были обработаны следующим образом. Для всех дифрактограмм проводили базовую линию, от которой отсчитывали высоту пика, ответственного за кристаллизацию кристобалита. Затем проводили сопоставление высоты этого пика, сравнивая со значениями, полученными для других времен и температур обработки. Проводили аналогичные сопоставления

и площадей пика кристобалита, и их веса. Получены следующие результаты. Для температуры 1200 °С содержание кристобалита составляет для обжигов в течение 1, 2 и 5 ч соответственно 0,0; 0,7; и 1,1 %. Для 1300 °С содержание кристобалита составляет для обжигов 1, 2 и 5 ч 1,0; 2,0 и 5,0 %. Для температуры 1400 °С — содержание кристобалита составляет для 1, 2 и 5 ч 6,0; 8,0 и 23,0 %. На рис. 2 представлены рассчитанные из данных рис. 1 количества кристобалита для времени термообработок 1, 2 и 5 ч при разных температурах обжига.

На рисунке 3 приведены кривые нагревания кварцевых стекол.

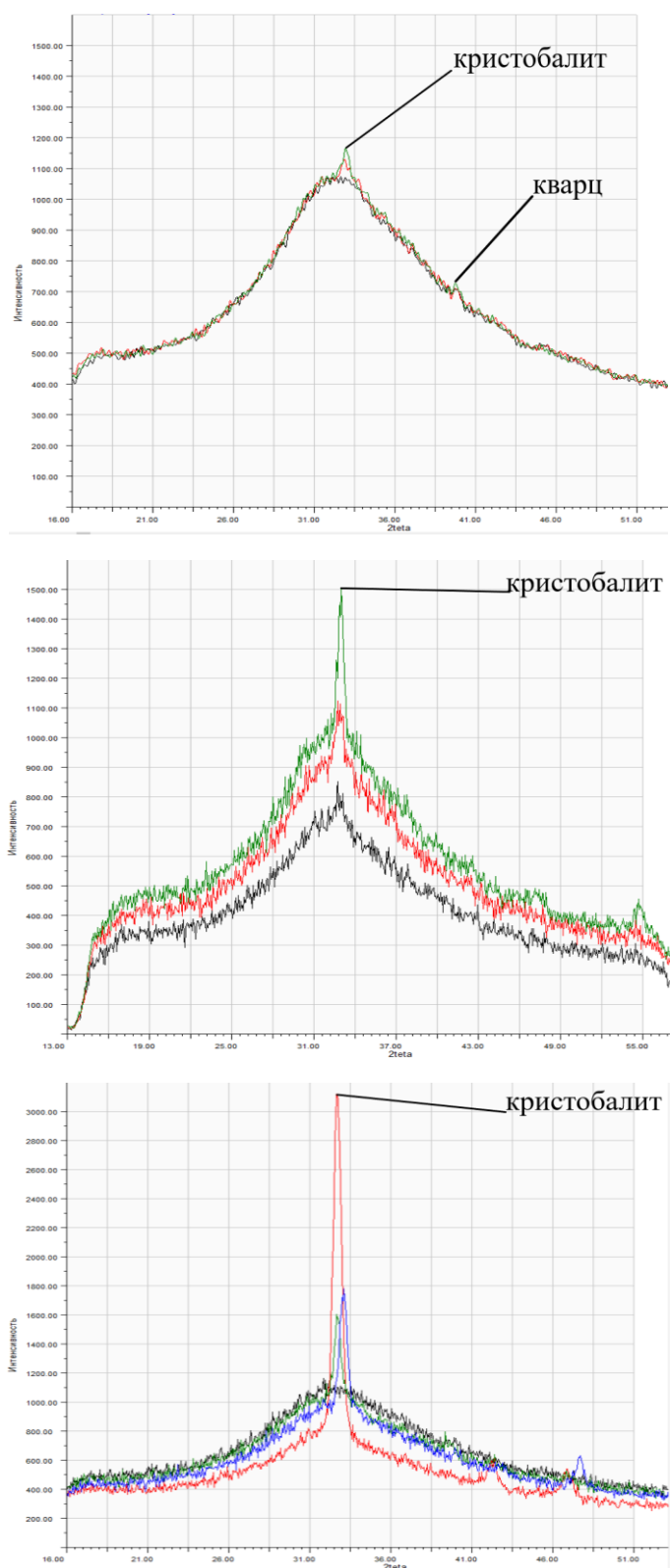


Рис. 1. Дифрактограммы кварцевого стекла после термообработки при 1200 (а), 1300 (б), 1400 (с) °С в течение 1 (нижняя кривая), 2 (средняя кривая) и 5 (верхняя кривая) ч. Кривая 4 на рис. 1, с — исходное стекло без термообработок

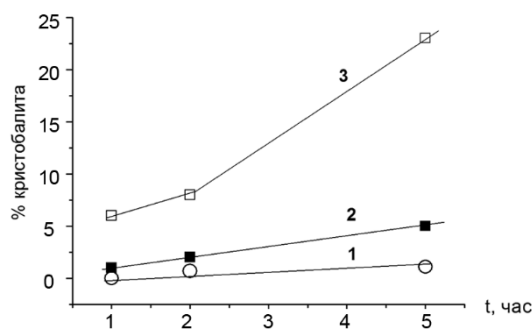


Рис. 2. Рассчитанные из данных рис. 3 зависимости количества кристобалита для времени термообработок 1, 2 и 5 ч при температурах: 1200 (1), 1300 (2), 1400 (3) °C

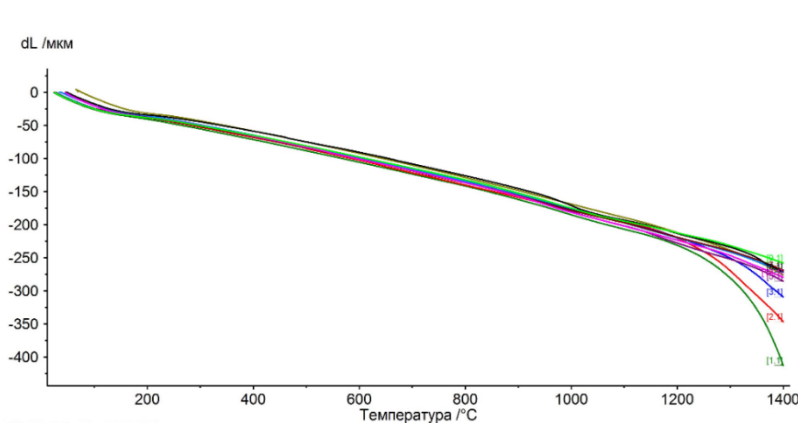


Рис. 3. Зависимости изменения линейных размеров образцов кварцевого стекла (мкм) после различных циклов термообработок от температуры, режим нагрева 10 °C/мин

Данные, аналогичные рис. 3, позволили оценить теплофизические характеристики для кварцевого стекла и изделий на его основе.

Зарождение кристаллов кристобалита в кварцевом стекле по данным оптической микроскопии

Стекло как вещество с аморфной структурой в поляризованном проходящем свете ведет себя аналогично оптически изотропным минералам. Однако если в составе стекла имеются включения посторонних фаз, в частности кристобалита, это сразу диагностируется по неравномерному угасанию. Были изучены образцы из центральной и краевой частей слитка. В первом случае никаких отклонений в оптических свойствах вещества не наблюдалось. По всему объему, в том числе вокруг газовых пузырей, материал не просветлялся при включенном анализаторе (рис. 4, а). В краевых частях слитка («шубе») (рис. 4, б) зафиксировали зоны с аномальным волнистым угасанием от сосредоточенных в местах скопления пустот от выхода газовой составляющей. Согласно данным РФА здесь отмечается наибольшее количество кристобалита.

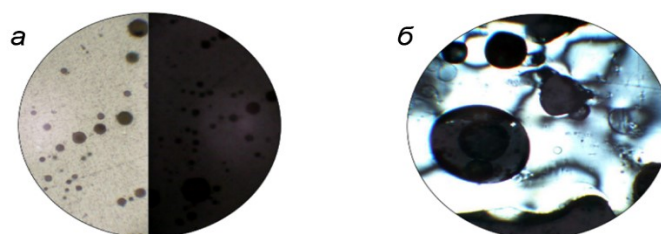


Рис. 4. Микроструктура центральной (а) и краевой (б) частей слитка кварцевого стекла. Условия съемки: а — увеличение 50х в обычном (слева) и поляризованном (справа) свете; б — увеличение 100х, поляризованный свет. Условия термообработки: $T = 1300$ °C, $t = 5$ ч

По данным, аналогичным рис. 4, *a*, были определены размеры кристалликов кристобалита и построены распределения по размерам.

Обсуждение

Стеклообразный кремнезем начинает кристаллизоваться с поверхности. Образцы из кварцевого стекла при температурах выше 1000 °С еще стабильны. Коэффициент термического расширения (КТР) стекла и кристобалита при этих температурах близки, и возникающие при этом напряжения быстро релаксируют. Частично закристаллизовавшийся образец стекла остается прозрачным и почти неотличимым от основного стекла. При этом кристаллизация повышает жесткость изделия из кварцевого стекла — закристаллизованные изделия могут использоваться вплоть до температуры плавления кристобалита. Установлено, что продукт плавки кварцевого песка из исходного сырья Раменского месторождения отличается пониженной устойчивостью к кристаллизации. Аналогичные результаты были получены в [6] и [7], где в качестве исходного сырья для получения кварцевого стекла используются пески другого происхождения, в частности кварциты месторождения Бурал-Сардык. Мы подчеркиваем в настоящей работе, что этот вывод справедлив для стекла, полученного из песка данного конкретного месторождения. Установлено, что продукт плавки кварцевого песка из исходного сырья — кварцевый песок месторождения Раменского — отличается пониженной устойчивостью к кристаллизации. Основными кристаллическими фазами, обнаруженными в кварцевом стекле, синтезированном из данного сырья, являются кварц и кристобалит. В плотной корке на поверхности слитка («шубе») было обнаружено от 10 до 12 % кварца, содержание кристобалита в корке не превышало 2.0 %. Минералогический состав большинства исследуемых образцов кварцевого стекла, очищенного от поверхностной кристаллической корки, представлен чистым кварцевым стеклом. Кварц и кристобалит не были обнаружены с помощью РФА и микроскопии в большинстве исходных образцов. В тех образцах, где присутствие кристобалита было установлено методом РФА, петрографическое исследование подтвердило зарождение кристаллов на посторонних примесях.

Выводы

Основными кристаллическими фазами, обнаруженными в кварцевом стекле, синтезированном из представленного сырья, являются кварц и кристобалит. Изучена кинетика кристаллизации кристобалита в кварцевом стекле из раменского песка. Получены зависимости изменения линейных размеров образцов кварцевого стекла в различных режимах нагрева — охлаждения (скорости нагревания 2,5, 5 и 10 °С/мин). Скорость изменения линейного размера и абсолютная величина усадки растут с увеличением скорости нагрева. Величина усадки уменьшается с ростом числа нагревов и с ростом количества кристобалита. Специфика свойств кварцевой керамики в режиме нагревания — охлаждения определяет области ее применения для производства огнеупорных изделий. Смоделированы процессы разогревания — охлаждения для полученного продукта плавки кварцевого песка с выдержкой 1, 2 и 5 ч при температурах 1200, 1300 и 1400 °С для десяти циклов с различной скоростью разогрева 2.5, 5 и 10 °С в мин. Указаны возможности кратности использования изделий огнеупорной кварцевой керамики при различных температурах. Там, где необходимо многократная эксплуатация изделий, нужно использовать температуру не более 1100–1200 °С. В случае необходимости увеличения температуры до 1600 °С возможно лишь однократное применение изделия.

Список источников

1. Бессмертный В. С., Бондаренко Н. И., Бондаренко Д. О., Минько Н. И., Кочурин Д. В., Макаров А. В. Плазменные технологии в производстве стекла // Стекло и керамика. 2019. № 7. С. 3–7.
2. Пивинский Ю. Е., Ромашин А. Г. Кварцевая керамика. М.: Металлургия, 1974. 264 с.
3. Kolobov A. Yu., Sycheva G. A. Quartz Glass Obtained from Ramenskii Sand on Dinur Plasma Torches: Features of Crystallization on Polished Surface // Physics of the Solid State. 2019. V. 61, № 12. P. 2359–2362.
4. Колобов А. Ю., Сычева Г. А. Особенности кристаллизации и свойств кварцевого стекла, полученного на плазмотронах ОАО «ДИНУР» из кварцевого песка Раменского месторождения // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46, № 3. С. 281–290.
5. Будников П. П., Пивинский Ю. Е. Кварцевая керамика // Успехи химии. 1967. Вып. 3. С. 511–542.

6. Непомнящих А. И., Шалаев А. А., Сизова Т. Ю., Сапожников А. Н., Паклин А. С. Исследование процессов кристаллизации стекла из кварцитов месторождения Бурал-Сардык // География и природные ресурсы. 2016. № 6. С. 60–64.
7. Насыров Р. Ш., Бодунов Б. П., Артемьев Д. А. Мелкозернистая неоднородность кварцевого стекла // Стекло и керамика. 2018. № 12. С. 17–21.

References

1. Bessmertnyi V. S., Bondarenko N. I., Bondarenko D. O., Min'ko N. I., Kochurin D. V., Makarov A. V., *Plazmennye tekhnologii v proizvodstve stekla* [Plasma technologies in glass production]. *Steklo i Keramika* [Glass and ceramics], 2019, no. 7, pp. 3–7. (In Russ.).
2. Pivinskii Yu. E., Romashin A. G., *Kvartsevaya keramika* [Quartz Ceramics], Moskva: Metallurgiya [Moscow: Metallurgy], 1974. (In Russ.).
3. Kolobov, A.Yu., Sycheva G. A. Quartz glass obtained from Ramenskii sand on dinur plasma torches: Features of crystallization on polished surface. *Phys. Solid State*, 2019, vol. 61, no. 12, pp. 2359–2362.
4. Kolobov A. Yu., Sycheva G. A., Osobennosti kristallizatsii i svoistv kvartseвого стекла poluchennogo na plazmotronakh OAO “DINUR” iz kvartseвого peska ramenskogo mestorozhdeniya [Features of crystallization and characteristics of quartz glass obtained on JFJ DINUR Ltd. plasma torches from the quartz sand of the Ramenskii deposit]. *Fizika i himiya stekla* [Glass Physics and Chemistry], 2020, vol. 46, no. 3, pp. 249–255. (In Russ.).
5. Budnikov P. P., Pivinskii Yu. E. *Kvartsevaya keramika* [Quartz ceramics]. *Uspekhi himii* [Advances in Chemistry], 1978, vol. 124, no. 1, pp. 210–227. (In Russ.).
6. Nepomnyashchikh A. I., Shalaev A. A., Sizova T. Yu., Sapozhnikov A. N., Paklin A. S. *Issledovanie protsessov kristallizatsii stekla mestorozhdeniya Bural-Sardyk* [Crystallization of glass obtained from Bural-Sardyk quartzite]. *Geografiya i prirodnye resursy* [Geography and natural resources], 2016, no. 6, pp. 60–64. (In Russ.).
7. Nasyrov R. Sh., Bodunov B. P., Artem'ev D. A. *Melkozernistaya neodnorodnost kvartseвого стекла* [Fine-grained heterogeneity of quartz glass]. *Steklo i Keramika* [Glass and ceramics], 2018, no. 12, pp. 17–21. (In Russ.).

Информация об авторах

Г. А. Сычева — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;
А. Ю. Колобов — ведущий инженер.

Information about the authors

G. A. Sycheva — PhD (Chemistry); leading researcher;
A. Yu. Kolobov — ведущий инженер.

Статья поступила в редакцию 27.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 27.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 66.081.6
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.043

МЕТОД НАНОФИЛЬТРАЦИИ В ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ДЕСОРБАТА УРАНА

Зекaил Маратович Тюлюбаев¹, Алексей Михайлович Лексин², Лилия Александровна Леонова³

^{1, 3}Томский политехнический университет, Томск, Россия

²Институт высоких технологий, Алматы, Казахстан

¹zekail@mail.ru

²a.m.leksin@iht.kazatomprom.kz

³leonovala@tpu.ru

Аннотация

Проведены эксперименты по нанофильтрации десорбата урана с целью концентрирования урана и выделения серной кислоты. Показано, что нанофильтрация, осуществляемая в открытом цикле, позволяет повысить концентрацию урана в 1,5 раза, извлечение урана в концентрат составляет 98 %. При проведении опытов в режиме рецикла с использованием части концентрата для повторной фильтрации степень концентрирования урана равна 1,95. Это позволяет вернуть в технологический процесс до 50 % серной кислоты и нитрат-ионов, содержащихся в исходном десорбате.

Ключевые слова:

нанофильтрация, десорбат, уран, концентрат

Для цитирования:

Тюлюбаев З. М., Лексин А. М., Леонова Л. А. Метод нанофильтрации в технологии переработки десорбата урана // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 240–244. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.043

Original article

NANOFILTRATION METHOD IN THE TECHNOLOGY OF URANIUM DESORBATE PROCESSING

Zekail M. Tyulyubaev¹, Alexei M. Leksin², Liliya A. Leonova³

^{1, 3}Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

²Institute of High Technologies, Almaty, Kazakhstan

¹zekail@mail.ru

²a.m.leksin@iht.kazatomprom.kz

³leonovala@tpu.ru

Abstract

Experiments were carried out on nanofiltration of uranium desorbate in order to concentrate uranium and isolate sulfuric acid. It is shown that nanofiltration carried out in an open cycle makes it possible to increase the concentration of uranium by 1.5 times, the extraction of uranium into a concentrate is 98 %. When conducting experiments in the recycle mode using part of the concentrate for re-filtration, the uranium concentration degree was 1.95. This makes it possible to return to the technological process up to 50 % of sulfuric acid and nitrate ions contained in the initial desorbate.

Keywords:

nanofiltration, desorbate, uranium, concentrate

For citation:

Tyulyubaev Z. M., Leksin A. M., Leonova L. A. Nanofiltration method in the technology of uranium desorbate processing // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 240–244. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.043

Введение

В настоящее время Республика Казахстан обеспечивает свыше 40 % мировой добычи природного урана, используя на своих предприятиях способ подземного скважинного выщелачивания. В процессе сорбционной переработки продуктивных урансодержащих растворов для десорбции используют раствор, содержащий 30–40 г/л серной кислоты, которая теряется безвозвратно при осаждении химических концентратов урана.

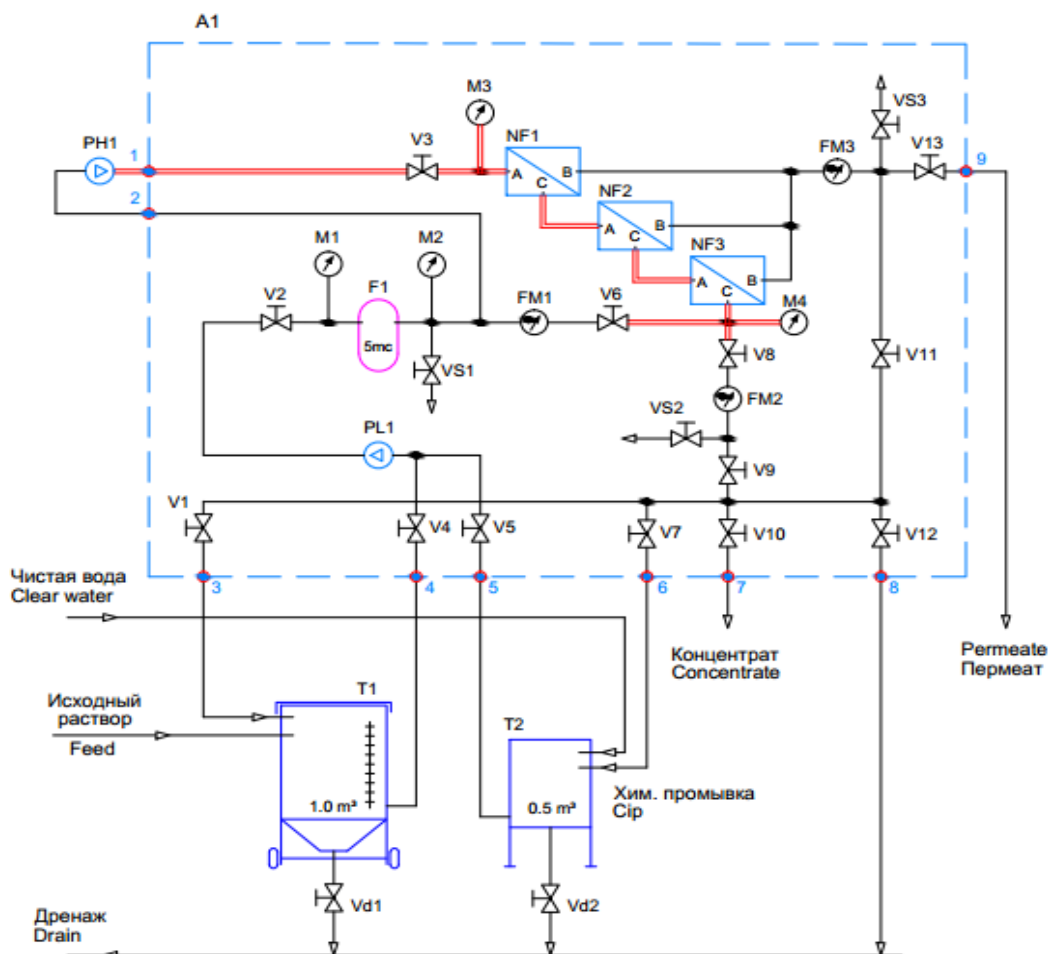
Актуальная задача выделения серной кислоты из уранового десорбата и возврата ее в технологический процесс может быть решена с использованием мембранных технологий, которые в настоящее время

широко применяются для концентрирования, разделения и очистки от примесей различных растворов [1–5]. В 2013 г. компания AMS Technologies, занимающаяся разработкой мембран, получила положительные результаты при изучении применимости технологии нанофильтрации на уранодобывающих предприятиях [6].

Целью данной работы являлось исследование нанофильтрации для разделения урана и серной кислоты при переработке урансодержащих растворов на предприятиях АО «НАК “Казатомпром”».

Результаты

В основу изготовленной установки нанофильтрации (УНФ) заложен принцип тангенциальной фильтрации. Принципиальная схема УНФ представлена на рисунке.



Принципиальная схема установки нанофильтрации (УНФ)

Конструктивно УНФ представляет собой металлический каркас, на котором устанавливаются насос, механический фильтр, мембраны нанофильтрации в корпусе, манометры, индикаторы потоков и запорная арматура, соединенные трубами из нержавеющей стали для участков с высоким давлением и трубами из поливинилхлорида для участков с низким давлением. УНФ снабжена емкостью исходного раствора и емкостью для промывки чистой водой или химическими растворами из нержавеющей стали. Емкости соединяются с внешними трубопроводами с помощью разъемных гидравлических соединений. Для создания необходимого давления УНФ оборудована насосом высокого давления, насосом низкого давления и фильтром тонкой очистки. Основным рабочим элементом УНФ являются мембранные модули производства Dow Chemical, через которые под приложенным давлением фильтруется испытываемый раствор.

Установка нанофильтрации работает только в ручном режиме. Исходный раствор из емкости подается насосом PL1 на картриджный фильтр с размером пор 5 мк для предварительной очистки от механических взвесей. Далее раствор поступает на вход насоса высокого давления РН1 и подается на три последовательно соединенные нанофильтрационные мембраны. Пермеат и концентрат собираются в соответствующие баки. Для анализа работы УНФ имеются индикаторы давления и потоков растворов, а также пробоотборники, позволяющие делать отбор проб исходного раствора, пермеата и концентрата.

Для проведения экспериментов по подбору режимов нанофильтрации на одном из предприятий АО «НАК “Казатомпром”» была отобрана представительная проба десорбата урана, полученного при проведении сорбционного концентрирования раствора выщелачивания. Содержание основных компонентов в десорбате составило: уран — 56,2 г/дм³, нитрат-ион — 15,3 г/дм³, серная кислота — 40,4 г/дм³, механические взвеси — 5,5 мг/дм³. В ходе эксперимента десорбат из емкости исходного раствора подавали сначала на фильтр тонкой очистки, далее в мембранный модуль. Частотным преобразователем устанавливали обороты насоса высокого давления, соответствующие заданному давлению на входе мембранного модуля. Давление на выходе концентрата регулировали специально установленным шаровым краном.

Время работы УНФ в непрерывном режиме составило для первой и второй серий экспериментов 19 ч. Первая серия экспериментов была проведена при исходном давлении на мембранном модуле $23 \cdot 10^5$ Па. Пробы пермеата и концентрата отбирали через каждые 3 ч. Результаты работы УНФ при давлении на входе $23 \cdot 10^5$ Па приведены в табл. 1.

Таблица 1

Показатели нанофильтрации десорбата при давлении на входе $23 \cdot 10^5$ Па

Давление, Па		Продукт	Выход		Содержание U, г/дм ³	Извлечение U, %
на входе	на выходе		м ³ /ч	%		
$23 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^5$	Концентрат	0,40	66,75	82,73	98,61
		Пермеат	0,20	33,25	2,34	1,39
		Десорбат	0,60	100	56,20	100,00

Как видно из полученных результатов, селективность мембраны по отношению к урану составила свыше 98 %, содержание урана в концентрате по сравнению с исходным десорбатом увеличилось в 1,47 раза.

Исходя из того, что увеличение давления на входе в мембранный модуль способствует увеличению выхода пермеата и, как следствие, увеличению степени концентрирования урана в концентрате, вторая серия экспериментов была проведена при давлении, равном $29 \cdot 10^5$ Па (максимальное давление для данного типа мембран составляет $30 \cdot 10^5$ Па). Результаты экспериментов второй серии опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Показатели нанофильтрации десорбата при давлении на входе $29 \cdot 10^5$ Па

Давление, Па		Продукт	Выход		Содержание U, г/дм ³	Извлечение U, %
на входе	на выходе		м ³ /ч	%		
$29 \cdot 10^5$	$11 \cdot 10^5$	Концентрат	0,38	63,13	82,02	98,61
		Пермеат	0,22	36,87	2,89	1,39
		Десорбат	0,60	100	56,20	100,00

При давлении на входе в мембранный модуль $29 \cdot 10^5$ Па получены результаты, сопоставимые с первой серией экспериментов.

Для повышения содержания урана в получаемом концентрате относительно кислоты была проведена третья серия экспериментов с возвратом части концентрата в питание (рецикл). Выход концентрата, пермеата и рецикл контролировали по показаниям ротаметров.

Был задан режим работы УНФ с выходом концентрата, равным выходу пермеата. Время работы установки составило 162 ч, выход рецикла в среднем равен 116 %. Результаты экспериментов третьей серии опытов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Показатели нанофильтрации десорбата с выходом концентрата,
равным выходу пермеата

Давление, Па		Продукт	Выход		Содержание, г/дм ³			Извлечение, %		
вход	выход		м ³ /ч	%	U	NO ₃ ⁻	H ₂ SO ₄	U	NO ₃ ⁻	H ₂ SO ₄
23·10 ⁵	4·10 ⁵	Рецикл	0,60	229,6	110,3	11,3	42,87			
		Концентрат	0,13	50,0	110,3	11,3	42,87	98,1	50,5	53,5
		Пермеат	0,13	50,0	2,1	11,1	37,31	1,9	49,5	46,5
		Исходное питание	0,26	100	56,2	11,2	40,09			

Как видно из представленных данных, при давлении на входе в мембранный модуль $23 \cdot 10^5$ Па с использованием рецикла и выходом концентрата, равным выходу пермеата, степень концентрирования урана составила 1,95 раза, при этом извлечение урана в концентрат составило 98 %. При таком режиме работы УНФ содержание в концентрате кислоты относительно урана снизилось на 46,5 %, содержание нитратов относительно урана — на 48,7 %.

Таким образом, проведение дополнительной стадии нанофильтрации позволяет вернуть в технологический процесс до 50 % серной кислоты и нитрат-ионов, содержащихся в десорбате, которые по существующей технологической схеме безвозвратно теряются на стадии осаждения. Пермеат можно использовать для приготовления десорбирующего раствора.

Дальнейшие работы будут направлены на изучение возможности уменьшения выхода концентрата с целью дополнительного повышения степени концентрирования урана.

Выводы

Проведены эксперименты по нанофильтрации товарного десорбата, получаемого на одном из рудников АО «НАК «Казатомпром»». Установлено, что нанофильтрация десорбата, осуществляемая в открытом цикле, позволяет повысить концентрацию урана в 1,5 раза, при этом извлечение урана в концентрат составляет 98 %.

Для получения более высоких показателей проведены опыты с использованием части концентрата в циркуляции (рецикл), степень концентрирования урана при этом составила 1,95. Проведение дополнительной стадии нанофильтрации позволяет вернуть в технологический процесс до 50 % серной кислоты и нитрат-ионов, содержащихся в десорбате.

Список источников

- Yang Z., Zhou Y., Feng Z., Rui X., Zhang T., Zhang Z. A Review on Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes for Water Purification // *J. Polymers*. 2019. Vol. 11. P. 3–21.
- Park H., Ismael M., Takaba H., Lee Y. Acid-resistant thin-film composite nanofiltration membrane prepared from polyamide-polyurea and the behavior of density functional theory study // *J. Membrane Science*. 2022. Vol. 645. P. 1–2.
- Wang J., Luo J., Feng S., Li H., Wan Y., Zhang X. Review-recent development of ionic liquid membranes // *J. Green Energy Environ*. 2016. Vol. 1. P. 1–19.
- Mocanu A., Rusen E., Diacon A., Damian C., Dinescu A., Sucheа M. Electrochemical deposition of zinc oxide on the surface of composite membrane polysulfone-graphene-polystyrene in the presence of water soluble polymers // *J. of Nanomaterials*. 2017. Vol. 11. P. 2–5.
- Liu G., Han K., Ye H., Zhu C., Gao Y., Liu Y., Zhou Y. Graphene oxide/triethanolamine modified titanate nanowires as photocatalytic membrane for water treatment // *J. Chemical Engineering*. 2017. Vol. 320. P. 74–80.
- Круглый И. А. Обзор возможностей применения нанофильтрационных мембран в производстве урана // *Материалы VII Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы урановой промышленности»* (Алматы, 2014 г.). Алматы: АО «НАК «Казатомпром», 2014. С. 175–181.

References

- Yang Z., Zhou Y., Feng Z., Rui X., Zhang T., Zhang Z. A Review on Reverse Osmosis and Nanofiltration Membranes for Water Purification. *J. Polymers*, 2019, Vol. 11, pp. 3–21.
- Park H., Ismael M., Takaba H., Lee Y. Acid-resistant thin-film composite nanofiltration membrane prepared from polyamide-polyurea and the behavior of density functional theory study. *J. Membrane Science*, 2022, Vol. 645, pp. 1–2.

3. Wang J., Luo J., Feng S., Li H., Wan Y., Zhang X. Review-recent development of ionic liquid membranes. *J. Green Energy Environ*, 2016, Vol. 1, pp. 1–19.
4. Mocanu A., Rusen E., Diacon A., Damian C., Dinescu A., Sucheа M. Electrochemical deposition of zinc oxide on the surface of composite membrane polysulfone-graphene-polystyrene in the presence of water soluble polymers. *J. of Nanomaterials*, 2017, Vol. 11, pp. 2–5.
5. Liu G., Han K., Ye H., Zhu C., Gao Y., Liu Y., Zhou Y. Graphene oxide/triethanolamine modified titanate nanowires as photocatalytic membrane for water treatment. *J. Chemical Engineering*, 2017, Vol. 320, pp. 74–80.
6. Kruglyj I. A. Obzor vozmozhnostej primeneniya nanofil'tracionnyh membran v proizvodstve urana [Overview of the possibilities of using nanofiltration membranes in uranium production]. *Materialy Sed'moj Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii "Aktual'nye problemy uranovoj promyshlennosti" (Almaty, 2014 g.)* [Materials of the Seventh International scientific and practical conference "Actual problems of the uranium industry"]. Almaty, Publ. JSC NAC Kazatomprom, 2014, pp. 175–181. (In Russ.).

Информация об авторах

З. М. Тюлюбаев — аспирант;
А. М. Лексин — старший научный сотрудник;
Л. А. Леонова — кандидат технических наук, доцент.

Information about the authors

Z. M. Tyulyubaev — Graduate Student;
A. M. Leksin — Researcher;
L. A. Leonova — PhD (Technic), Assistant professor.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 622.7'1
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.044

ВЫБОР РАЦИОНАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ РУДЫ КОЛМОЗЕРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НА ОСНОВЕ ИЗУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО И МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВОВ РУДОРАЗБОРНОЙ ПРОБЫ

Илья Леонидович Фуреев¹, Юрий Николаевич Нерадовский²

¹Ведущий научно-исследовательский институт химических технологий, Москва, Россия, ILFureev@rosatom.ru

²Геологический институт Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия, Iu.neradovskij@yandex.ru

Аннотация

На основе анализа данных об изучении химического и минерального составов предложены варианты рациональных технологических схем для дальнейшей оценки их эффективности на этапе лабораторных исследований. Выявлены благоприятные и неблагоприятные факторы для сепарационных и гидрометаллургических процессов. Установлены особенности химического и минерального составов рудоразборной пробы руды Колмозерского месторождения.

Ключевые слова:

Колмозерское месторождение, химический состав, минеральный состав, литий, сподумен, обогащение, гидрометаллургия, технология

Для цитирования:

Фуреев И. Л., Нерадовский Ю. Н. Выбор рациональной технологии переработки руды Колмозерского месторождения на основе изучения химического и минерального составов рудоразборной пробы // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 245–249. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.044

Original article

CHOICE OF A RATIONAL TECHNOLOGY FOR PROCESSING ORE OF THE KOLMOZERSKOYE DEPOSIT ON THE BASIS OF STUDYING THE CHEMICAL AND MINERAL COMPOSITION OF THE ORE SAMPLE

Ilya L. Fureev¹, Yuri N. Neradovsky²

¹Leading Research Institute of Chemical Technologies, Moscow, Russia, ILFureev@rosatom.ru

²Geological Institute of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia, Iu.neradovskij@yandex.ru

Abstract

Based on the analysis of data on the study of the chemical and mineral composition, options for rational technological schemes are proposed for further evaluation of their effectiveness at the stage of laboratory research. Favorable and unfavorable factors for separation and hydrometallurgical processes are revealed. The features of the chemical and mineral composition of the ore sorting sample of the ore of the Kolmozerskoe deposit have been established.

Keywords:

Kolmozerskoe deposit, chemical composition, mineral composition, lithium, spodumene, enrichment, hydrometallurgy, technology

For citation:

Fureev I. L., Neradovsky Yu. N. Choice of a rational technology for processing ore of the Kolmozerskoye deposit on the basis of studying the chemical and mineral composition of the ore sample // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 245–249. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.044

Введение

В госкорпорации «Росатом» утверждена и реализуется стратегическая программа «Развитие литиевого направления бизнеса госкорпорации “Росатом”», ориентированная на приоритетное удовлетворение потребностей российских потребителей. Одним из ключевых проектов программы является освоение Колмозерского месторождения (протокол от 30.08.2021 № 1-13/185-Пр). Освоение Колмозерского рудного месторождения в РФ планируется в партнерстве с ГМК «Норильский никель». Проект направлен на импортозамещение лития для удовлетворения потребностей экономики Российской Федерации, в том числе обеспечение поставок литиевой продукции для российских производств систем накопления энергии (ООО «РЭНЕРА») в рамках реализации стратегической инициативы по развитию электротранспорта.

Особенности химического и минерального составов проб

Химический анализ рудоразборной пробы Колмозерского месторождения, представленный в табл. 1, включает данные о 41 элементе (9 рудообразующих и 32 редких и редкоземельных). Наиболее заметное отличие состава данной пробы от ранее анализировавшихся проб — низкое содержание MgO, по остальным соединениям наблюдается высокое сходство результатов анализов литиеносных пегматитов Колмозерского месторождения, что свидетельствует о соответствии отобранной рудоразборной пробы типичным рудам месторождения [1].

Таблица 1

Химический анализ рудоразборной пробы руды Колмозерского месторождения и данные из литературных источников для сравнения

Соединение	Единицы измерения	Содержание			
		ПХА (ГИ КНЦ РАН)	ИСП МС (ИХТРЭМС КНЦ РАН)	По [2]	По [3]
Li ₂ O	%	1,59	1,50	1,13	2,55
Rb ₂ O	ppm	–	–	2000,00	683,8
Cs ₂ O	ppm	–	–	100,00	23,00
BeO	ppm	–	331,00	370,00	113,40
Na ₂ O	%	3,81	3,03	3,80	3,01
MgO	ppm	300,00	390,9	2900,00	600,00
SiO ₂	%	74,48	–	72,10	73,82
Al ₂ O ₃	%	15,98	12,5	17,07	16,34
P ₂ O ₅	%	–	0,32	0,27	0,15
K ₂ O	%	2,18	2,15	1,93	1,48
CaO	%	–	1,08	0,72	0,05
Sc ₂ O ₃	ppm	–	35,50	–	–
TiO ₂	ppm	300,00	27,20	400,00	200,00
V ₂ O ₅	ppm	–	10,00	50,00	–
Cr ₂ O ₃	ppm	–	52,70	–	–
MnO	ppm	720,00	676,70	1200	1100,00
Fe ₂ O ₃	%	1,53	1,52	0,97	1,68
CoO	ppm	–	1,74	Нп	–
NiO	ppm	–	32,60	400,00	–
CuO	ppm	–	13,40	Сл	–
SrO	ppm	–	7,53	Нп	10,80
Y ₂ O ₃	ppm	–	0,096	–	0,30
ZrO ₂	ppm	–	117,40	70,00	8,13
Nb ₂ O ₅	ppm	–	75,80	110,00	81,20
BaO	ppm	–	18,30	100,00	11,06
La ₂ O ₃	ppm	–	0,13	–	0,51
CeO ₂	ppm	–	0,45	–	0,66
Pr ₂ O ₃	ppm	–	0,041	–	0,95
Nd ₂ O ₃	ppm	–	0,16	–	0,31
SmO ₃	ppm	–	0,040	–	0,06
Eu ₂ O ₃	ppm	–	0,0015	–	0,01
Gd ₂ O ₃	ppm	–	0,072	–	0,06
Tb ₂ O ₃	ppm	–	0,0064	–	0,009
Dy ₂ O ₃	ppm	–	0,023	–	0,047
Ho ₂ O ₃	ppm	–	0,0067	–	0,008
Er ₂ O ₃	ppm	–	0,021	–	0,025
Yb ₂ O ₃	ppm	–	0,034	–	0,02
HfO ₂	ppm	–	1,95	–	1,29
Ta ₂ O ₅	ppm	–	53,20	90,00	59,04
ThO ₂	ppm	–	0,88	–	1,30
UO ₂	ppm	–	4,65	Сл	5,14
∑Tr ₂ O ₃	%	0,147	–	–	–

Примечание. Нп — ниже порога обнаружения; сл — следы. «–» — элемент не определялся.

В таблице 2 приведены результаты определения минерального состава рудоразборной пробы Колмозерского месторождения разными методами. Наибольшей информативностью обладают методы фазового весового количественного анализа (ФМА) и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Сочетание двух рассмотренных методов минералогического анализа при изучении состава данной пробы представляется оптимальным [1].

Таблица 2

Сводные результаты определения минералов рудоразборной пробы Колмозерского месторождения различными методами

Минерал	Метод анализа					1	2
	РФА	ФМА	РС	ОМА	СЭМ		
Кварц	35,00	34,57	+	+	+	29,70	30–35
Альбит	30,80	30,64	+	+	+	31,40	30–35
Сподумен	24,60	24,49	+	+	–	17,30	20–18
Микроклин	8,40	8,25	–	–	+	14,20	25–10
Мусковит	1,13	1,18	+	+	+	6,50	5–7
Апатит	–	0,82	+	–	+	0,25	< 1
Гранат	–	0,02	–	–	–	–	–
Ильменит	–	0,012	–	–	–	0,20	< 1
Танталит	–	0,008	–	–	+	0,37	< 1
Колумбит	–	0,006	–	–	+	–	< 1
Магнетит	–	0,004	–	–	–	–	< 1
Берилл	–	Зн	–	–	–	0,079	< 1
Циркон	–	Зн	–	–	+	–	–
Турмалин	–	Зн	–	–	–	–	–
(U, Pb)O ₂	–	–	–	–	+	–	–
(U, Th)	–	–	–	–	+	–	–
Sn	–	–	–	–	+	–	–
(Bi, Si, Fe)	–	–	–	–	+	–	–

Примечание. РФА — рентгенофазовый анализ; ФМА — фазовый количественный анализ; РС — рамановский анализ; ОМА — оптический микроскопический анализ; СЭМ — сканирующий электронно-зондовый анализ; Зн — знаки; 1 — анализ технологической пробы по керну [2]; 2 — анализ штупфной технологической пробы; пустая клетка — минерал не обнаружен.

К особенностям минерального и химического составов, влияющим на извлечение основных и попутных ценных компонентов изученной пробы, относятся: 1) проба представляет однородный состав пегматитов, соответствующий главной разновидности литиевых руд — типу альбит-сподуменовой состава, характеризующихся пегматоидной, пойкилитовой, зональной и графической текстурой; крупнозернистой и гигантозернистой структурой; аксессуарные минералы — апатит, гранат, ильменит, колумбит, танталит, магнетит в пределах 1 %; 2) в минеральном составе пробы преобладают минералы, среди которых основными являются кварц, альбит и сподумен с содержанием соответственно 34,57; 30,64; 24,49 %; 3) апатит преимущественно встречается во включениях в кварце; 4) в альбите присутствует циркон в виде округлых зерен размером до 5 мкм; 5) наличие легкошламуемых минералов в пробе негативно отразится на эффективности всех процессов извлечения ценных компонентов, а также на расходе реагентов при флотации и выщелачивании; 6) крупность зерен сподумена и полевых шпатов до 70 мкм; 7) основным ценным элементом пробы является литий, форма выделения — сподумен; 8) во включениях в сподумене присутствует металлическое олово; 9) в минералогических препаратах колумбит и танталит визуализирован в виде включений в альбите, сподумене и кварце; зерна неоднородные переходного состава, образуют хорошо ограненные пластинчатые кристаллы зонального строения размером до 0,1 мм; 10) в колумбите и танталите присутствуют включения U или (U, Pb)O₂ размером менее 0,05 мкм; 11) среднее содержание оксида лития в пробе 1,22 %; по данным химического анализа, руда относится к рядовой; 12) химический состав рассмотренных фаз показывает, что редкие минералы обеспечивают присутствие в составе руды, кроме основных редких металлов, — тантала и ниобия, также марганца, свинца, урана, цезия, висмута, фосфора, циркона и гафния; 13) по составу ниобий-танталовых минералов очевидно, что чистые фазы колумбита и танталита отсутствуют и все выделения относятся к смешанному ряду колумбит-танталита.

Благоприятные и неблагоприятные факторы для сепарационных и гидрометаллургических процессов

На основании выполненных исследований по изучению химического и минерального составов рудоразборной пробы установлены факторы, благоприятные и неблагоприятные для основных обогатительных процессов и процесса выщелачивания с целью извлечения лития.

Следует отметить, что установленные в системе химического и минерального составов благоприятные и неблагоприятные факторы имеют качественную характеристику, не определяющую степень влияния того или иного фактора на эффективность сепарационного или гидрометаллургического процессов.

Благоприятным фактором для рудосортировки является наличие частиц сподумена крупностью до 70 мкм. Пегматоидная текстура альбит-сподуменовых пегматитов представлена на рисунке. Неблагоприятным же фактором является присутствие частиц ценных минералов крупностью, неподдающейся рудосортировке [4].



Пегматоидная текстура альбит-сподуменовых пегматитов, включенных в состав пробы, минералы: Spd — сподумен; Qz — кварц; Ab — альбит; Kfs — калиевый полевошпат; Ms — мусковит

Для гравитационного обогащения неблагоприятными факторами являются: 1) низкая степень контрастности физических свойств, в первую очередь плотности ценных и вмещающих минералов; 2) присутствие частиц сподумена крупностью менее 20 мкм; 3) микроскопическая размерность ценных минералов, заключенных в породных минералах.

При флотационном обогащении благоприятным фактором является присутствие сподумена и ценных минералов в классе крупности $-100 + 10$ мкм с открытой поверхностью. К неблагоприятным факторам относятся [5]: 1) присутствие частиц сподумена крупностью более 100 и менее 10 мкм; 2) присутствие в минеральном составе пробы мусковита, обладающего природной флотоактивностью, что приведет к его концентрации в пенном продукте и при последующем выщелачивании может снизить эффективность процесса; 3) наличие легкошламуемых минералов может привести к повышенным расходам флотореагентов и снижению качества концентратов с повышением выхода.

Для сульфатизации и выщелачивания благоприятными факторами являются: 1) структурно-текстурные характеристики вмещающих пород, способствующих быстрому проникновению растворов; 2) присутствие сподумена в свободном виде; 3) наличие в руде частиц сподумена крупностью менее 100 мкм.

Неблагоприятными же факторами для сульфатизации и выщелачивания выступают: 1) закрытые по сподумену сростки с породными минералами; 2) наличие частиц сподумена изометричной формы крупностью более 100 мкм, что увеличит продолжительность процесса; 3) наличие в руде легкошламуемых минералов-сорбентов и нейтрализаторов кислоты, что может потребовать большего расхода реагентов для сульфатизации и выщелачивания.

Выводы

Анализ благоприятных и неблагоприятных факторов для каждого из сепарационных процессов, а также процессов сульфатизации и выщелачивания свидетельствует об отсутствии единственного метода переработки рудоразборной пробы сподуменовой руды и предполагает применение комбинированных схем.

В то же время выявлено некоторое преимущество по количеству и значимости благоприятных факторов для рудосортировки, флотации, сульфатизации и выщелачивания, что позволяет именно данную комбинацию методов рассматривать в качестве наиболее рациональной технологии.

Степень влияния установленных в системе химического и минерального составов факторов, в первую очередь снижающих эффективность технологических процессов, определяется при проведении технологических испытаний.

Оптимизация режимных параметров процессов с целью максимального снижения негативного влияния и обеспечения их эффективности позволит реализовать возможность оперативного управления технологическим процессом при промышленной переработке руды месторождения.

Исходя из результатов изучения химического и минерального составов рудоразборной пробы, целесообразно оценить варианты технологических схем: рудосортировка в голове процесса с флотационным обогащением хвостов и последующим выщелачиванием, прямое выщелачивание сподумена исходной руды или хвостов рудосортировки с выщелачиванием/спеканием концентрата рудосортировки. Для проведения системного сравнительного анализа эффективности указанных схем необходимо проведение лабораторных испытаний.

Список источников

1. Отчет о НИР (заключит.) / ГИ КНЦ РАН; Руководитель Н. Е. Козлов; отв. исполн. Ю. Н. Нерадовский. Шифр темы «Изучение химического и минерального состава рудоразборной пробы Колмозерского месторождения»; Апатиты, 2022. 60 с.
2. Заседателев А. М. Результаты работ Кольского филиала по изучению редкометалльных пегматитов и соображения о дальнейших их поисках и исследованиях // Фонды КФ АН СССР, 1959.
3. Морозова Л. Н. Колмозерское литиевое месторождение редкометалльных пегматитов: новые данные: новые данные по редкометалльному составу (Кольский полуостров) // Литосфера. 2018. Т. 18, №1. С. 82–98.
4. Бабич И. Н. Оптимизация технологического изучения руд по результатам оценки их контрастности в недрах // Рациональное освоение недр. 2015. № 5–6. С. 45–50.
5. Пахомова Г. А., Фищенко Ю. Ю., Терентьева Е. А. К вопросу прогнозирования показателей флотационного обогащения по данным минералогических исследований // Рациональное освоение недр. 2015. № 5–6. С. 41–44.

References

1. Otchet o NIR (zaklyuchit) [Report on research (concluding)]. GI KSC RAS; Supervisor N. E. Kozlov, Rev. performer Yu. N. Neradovsky. *Hifr temy "Izuchenie himicheskogo i mineral'nogo sostava rudorazbornej proby Kolmozerskogo mestorozhdeniya"* [Code of the topic "Study of the chemical and mineral composition of the ore-gathering sample of the Kolmozerskoe deposit"]. Apatity, 2022, 60 p.
2. Zasedatelev A. M. *Rezultaty rabot Kol'skogo filiala po izucheniyu redkometal'nyh pegmatitov i soobrazheniya o dal'nejshih ih poiskah i issledovaniyah* [The results of the work of the Kola branch on the study of rare-metal pegmatites and considerations for their further search and research]. Funds of the KF Academy of Sciences of the USSR, 1959.
3. Morozova L. N. Kolmozerskoe litievoe mestorozhdenie redkometal'nyh pegmatitov: novye dannye: novye dannye po redkometal'nomu sostavu (Kol'skij poluostrov) [Kolmozero lithium deposit of rare metal pegmatites: new data: new data on rare metal composition (Kola Peninsula)]. *Litosfera* [Lithosphere], 2018, vol. 18, no. 1, pp. 82–98. (In Russ.).
4. Babich I. N. Optimizaciya tekhnologicheskogo izucheniya rud po rezul'tatam ocenki ih kontrastnosti v nedrah [Optimization of the technological study of ores based on the results of assessing their contrast in the bowels]. *Racional'noe osvoenie neдр* [Rational development of the bowels], 2015, no. 5–6, pp. 45–50. (In Russ.).
5. Pakhomova G. A., Fishchenko Yu. Yu., Terentyeva E. A. K voprosu prognozirovaniya pokazatelej flotacionnogo obogashcheniya po dannym mineralogicheskikh issledovaniy [On the issue of predicting the indicators of flotation enrichment according to mineralogical studies]. *Racional'noe osvoenie neдр*. [Rational development of mineral resources], 2015, no. 5–6, pp. 41–44. (In Russ.).

Информация об авторах

И. Л. Фуреев — аспирант, старший научный сотрудник;

Ю. Н. Нерадовский — кандидат геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

I. L. Fureev — Graduate Student, Senior Researcher;

Yu. N. Neradovsky — Candidate of geological and mineralogical sciences, Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 17.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 17.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

