

ISSN 2949-1215



Российская Академия Наук

ТРУДЫ

Кольского научного центра РАН

2/2023(14)

СЕРИЯ: ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

0+

Российская Академия Наук
ТРУДЫ

2/2023(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. Датьев,
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

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 07.04.2023.
Дата выхода в свет 10.04.2023.
Формат бумаги 60×84 1/8.
Усл. печ. л. 30,7. Заказ № 27. 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

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

СОДЕРЖАНИЕ

Арешина Н. С., Касиков А. Г.	Глубокое извлечение свинца и серебра при переработке свинецсодержащих продуктов газоочистки акционерного общества «Кольская ГМК».....	13
Афонин М. А., Сибилев А. С., Блохин А. А., Нечаев А. В.	Технологические схемы получения индивидуальных редкоземельных элементов цериевой подгруппы из хлоридных сред экстрагентом на основе P507.....	18
Бегларян А. А., Исаакян А. Р., Терзян А. М., Зулумян Н. О.	Формирование ортосиликатов цинка в зависимости от условий синтеза, основанного на применении гидросиликагеля, выделенного из серпентиновых минералов.....	22
Белозерова А. А., Печищева Н. В., Холманских И. А., Шуняев К. Ю.	Сорбционное извлечение молибдена и вольфрама из растворов с использованием композита оксид марганца (IV) / механоактивированный графит.....	28
Бережко П. Г., Забродина О. Ю., Царев М. В., Мокрушин В. В., Царева И. А., Канунов А. Е., Кашафдинов И. Ф., Коршунов К. В., Ивашов А. Э., Пичугина С. А.	Изучение процессов агрегирования и дезагрегирования частиц высокодисперсного порошка циркония.....	33
Богатырева Е. В., Мельник Ф.	Влияние энергосодержания соединений неодима на удельную электропроводность кобальтита неодима.....	41
Богданов А. И., Кулевич В. П., Шморгун В. Г., Евчиц Р. Д.	Получение функциональных покрытий на поверхности никелевых сплавов методом жидкостного алитирования.....	45
Бородовский А. А., Дудоров И. В., Коршунов К. В., Лецинская А. Г., Стеньгач А. В., Ярошенко В. В.	Разработка установки и методики для автоматизированного определения температуры воспламенения порошков металлов.....	50
Вершинин Д. И., Поскотинова А. М., Шургая Н. С.	Получение порошков заданного фазового и гранулометрического состава в системе $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ для LTCC-технологии.....	56
Ветрова Д. А., Кузнецов С. А.	Электрохимическое поведение титана в хлоридно-фторидных расплавах различного состава в присутствии катионов щелочноземельных металлов.....	61
Гурин А. Н., Чакрова Е. Т., Медведева З. В., Солонинкина С. Г., Захаров В. А., Кулакова Е. К., Матвеева И. В.	Определение удельной активности ^{177}Lu и сопутствующих радионуклидных примесей.....	67

Дьякова Л.В., Касиков А.Г.	Экстракционная очистка никелевых растворов от бора.....	74
Егорова А. В., Белова К. Г., Анимица И. Е.	Влияние допирования ZnO на электропроводность перовскита LaInO_3	78
Жук С. И., Минченко Л. М., Суздальцев А. В., Исаков А. В., Зайков Ю. П.	Влияние KI на кинетику катодного процесса в расплаве $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ и морфологию осаждаемого кремния.....	82
Занора Ю. А., Андронников П. А., Перепёлкина А. Е., Бехтерева Н. В., Балакина В. А., Купченкова Л. В.	Опыт применения различных технологий утилизации опасных отходов на Федеральном государственном унитарном предприятии «ПО «Маяк»».....	87
Зульфугарова С. М., Алескерова З. Ф., Азимова Г. Р., Гулиева У. Р.	Сочетание микроволновой технологии с золь-гель методом с автогорением для получения катализаторов низкотемпературного окисления монооксида углерода.....	92
Иони Ю. В., Рассказов И. Е.	Восстановление композиционного материала на основе оксида графена и солей металлов.....	97
Касиков А. Г., Щелокова Е. А., Яковлев К. А., Коровин В. Н., Глуховская И. В.	Сернокислотное выщелачивание сподуменового концентрата Колмозерского месторождения.....	102
Кашафдинов И. Ф., Мокрушин В. В., Царев М. В., Забродина О. Ю., Царева И. А., Потехин А. А., Чулков Д. В., Баикин Р. М., Бережко П. Г.	Прикладное материаловедение порошков циркония.....	107
Коваленко Л. Ю., Анзулевич А. П., Калганов Д. А., Бутько Л. Н., Захарьевич Д. А.	Оценка возможности использования гидролизного лигнина как восстановителя металлов из пыли дуговых электропечей.....	112
Козлов П. В., Маркова Д. В., Шайдуллин С. М., Феоктистов К. А., Милютин В. В., Егорин А. М.	Результаты испытаний сорбционных материалов для извлечения радионуклидов цезия из щелочных высокоактивных отходов Федерального государственного унитарного предприятия «ПО «Маяк»».....	116
Колосов В. Н., Мирошниченко М. Н.	Получение порошков карбидов тантала и ниобия с использованием ацетона в качестве источника углерода.....	123

Колосов В. Н., Орлов В. М.	Особенности формирования реакционной массы и структуры металлических порошков при восстановлении сложных оксидных соединений тугоплавких металлов V и VI групп парами щелочноземельных металлов.....	128
Коробицына А. Д., Печищева Н. В., Крутикова Е. А., Ординарцев Д. П., Шуняев К. Ю.	Сорбция вольфрама(VI) на модифицированном монтмориллоните.....	133
Кротов В. Е., Зайков Ю. П.	Аналитическое выражение для расчета состава катодного осадка, образующегося при одновременном протекании на электроде электрохимической и химической реакций.....	137
Крыжанов М. В., Орлов В. М.	Кальциетермические порошки ниобия.....	140
Кутихина Е. А., Буйко О. В., Верещагина Т. А., Аншиц А. Г.	Получение лютеций/иттрий-алюмосиликатных микросфер на основе ценосфер в качестве прекурсоров источников радиационного излучения для брахитерапии.....	145
Лясников К. О., Чернышова О. В., Рябов В. В.	Электрохимический синтез гетерометаллических алкоксидов на основе никеля.....	150
Медков М. А., Крысенко Г. Ф., Эпов Д. Г., Дмитриева Е. Э.	Вскрытие некоторых минералов с использованием бифторида и сульфата аммония.....	154
Медянкина И. С., Скачков В. М., Пасечник Л. А., Сабирзянов Н. А.	Композиционные составы на основе легкоплавких сплавов и порошков металлов.....	160
Мурашова Н. М.	Экстрагентсодержащие микроэмульсии как наноструктурированные среды для выщелачивания цветных металлов.....	167
Никитина Е. В., Карфидов Э. А., Селиверстов К. Е., Кузнецова А. В., Зайков Ю. П.	Коррозия конструкционных материалов в расплавленных хлоридах щелочных металлов.....	172
Никитина Е. В., Карфидов Э. А., Селиверстов К. Е., Кузнецова А. В., Зайков Ю. П., Бирюкова А. В.	Коррозия конструкционных материалов в расплавленных фторидах щелочных металлов.....	177
Орехова А. С., Ерохин И. А., Дорожко В. А., Афонин М. А., Нечаев А. В.	Экстракционное параметрическое перекачивание для разделения неодима и празеодима в нестационарных условиях.....	182

Орлов В. М., Колосов В. Н., Прохорова Т. Ю., Мирошниченко М. Н., Крыжанов М. В.	Разработки Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья в области технологии танталовых конденсаторных порошков с удельным зарядом от 3000 до 120000 мкКл/Г.....	187
Папезук М. В., Пилунова Е. М., Иванин С. Н., Якупов Р. П.	Синтез микрокристаллического гидроксиапатита и получение волокон методом электроформования на его основе.....	192
Пасечник Л. А.	Селективность осаждения скандия в условиях кристаллизации двойных сульфатов со щелочными металлами или аммонием.....	197
Печищева Н. В., Коробицына А. Д., Бурдина Л. Г., Зайцева П. В., Ким А. В., Эстемирова С. Х., Скрыльник М. Ю., Белозерова А. А., Шуняев К. Ю.	Адсорбция ионов металлов на механоактивированном графите.....	203
Печищева Н. В., Бурдина Л. Г., Зайцева П. В., Эстемирова С. Х., Шуняев К. Ю.	Удаление экотоксикантов из водных растворов с помощью механоактивированного анатаза под действием освещения.....	208
Потапов А. М., Каримов К. Р., Мазанников М. В., Дедюхин А. Е., Зайков Ю. П.	Извлечение урана из сплавов уран — благородные металлы. Моделирование и экспериментальное подтверждение.....	213
Рябушкин М. И., Савоськин Д. С., Тюкин А. П., Рабчук А. В., Смирнов К. В., Смирнов П. В., Степанов Д. В., Волчек К. М., Касиков А. Г.	Глубокая медеоочистка никель-кобальтовых растворов акционерного общества «Кольская ГМК».....	218
Сафиулина А. М., Лизунов А. В., Горюнов Е. И., Горюнова И. Б., Бодрин Г. В., Брель В. К., Тананаев И. Г.	Экстракционные и комплексообразующие свойства фосфорилкетонов по отношению к актинидам и лантанидам.....	223
Сафиулина А. М., Баулин В. Е., Аксенов С. М., Цивадзе А. Ю., Тананаев И. Г.	Фосфорилированные кислотные поданды: экстракционные и комплексообразующие свойства по отношению к актинидам и лантанидам.....	228

Селезнева А. Д., Кашафдинов И. Ф., Царев М. В., Иванов Д. Г., Киселев П. Л.	Определение удельной поверхности порошков циркония методом низкотемпературной адсорбции азота.....	233
Соколова Ю. В., Кордик В. О., Смирнов Д. И., Звонарева М. Е., Демидова Н. И.	Исследование катодных материалов отработанных литий-ионных аккумуляторов.....	238
Суздальцев А. В., Гевел Т. А., Парасотченко Ю. А., Павленко О. Б., Жук С. И., Леонова Н. М., Леонова А. М., Горшков Л. В.	Современное состояние и направления развития в области электролитического производства кремния.....	244
Уваров Б. В., Цыганкова М. В., Чернышова О. В.	Технология кристаллизационного разделения никеля и кадмия при переработке никель-кадмиевой электродной массы щелочных аккумуляторов.....	249
Чубиева Е. С., Лукиянчук И. В., Васильева М. С., Будникова Ю. Б., Курявый В. Г., Яковлева Н. М.	Плазменное электролитическое оксидирование ниобия в боратном и вольфраматных электролитах.....	254
Яковлев К. А., Майоров Д. В.	Влияние поверхностного натяжения на структурно-поверхностные свойства гидратированного оксида алюминия, полученного взаимодействием солей алюминия с газообразным аммиаком.....	259

2/2023(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. Krivosheev, 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. Zhiron, 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)

Executive Editors:

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

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

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

Scientific publication

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

CONTENTS

Areshina N. S., Kasikov A. G.	Deep recovery of lead and silver in processing of lead-containing gas purification products of Kola MMC.....	13
Afonin M. A., Sibilev A. S., Blokhin A. A., Nechayev A. V.	Flow sheets of individual REE of cerium subgroup recovery from chloride medium by extractant on the basis of P507.....	18
Beglaryan H. A., Isahakyan A. R., Terzyan A. M., Zulumyan N. H.	The formation of zinc orthosilicate species depending on the conditions of synthesis based on the use of hydrosilica gel derived from serpentine minerals.....	22
Belozerova A. A., Pechishcheva N. V., Kholmanskikh I. A., Shunyaev K. Y.	Sorption extraction of molybdenum and tungsten from solutions using manganese (IV) oxide / mechano-activated graphite composite.....	28
Berezhko P. G., Zabrodina O. Yu., Tsarev M. V., Mokrushin V. V., Tsareva I. A., Kanunov A. E., Kashafdinov I. F., Korshunov K. V., Ivashov A. I., Pichugina S. A.	Study of aggregation and disaggregation processes of highly dispersed zirconium powder particles.....	33
Bogatyreva E. V., Melnik F.	Influence of neodymium compounds energy content on the specific electrical conductivity of neodymium cobaltite.....	41
Bogdanov A. I., Kulevich V. P., Shmorgun V. G., Evchits R. D.	Design of functional coatings on the nickel alloys surface by the hot-dip aluminizing.....	45
Borodovskiy A. A., Dudorov I. V., Korshunov K. V., Leshchinskaya A. G., Stengach A. A., Yaroshenko V. V.	The development of facility and method for an automated determination of metal powders ignition temperature.....	50
Vershinin D. I., Poskotinova A. M., Shurgaya N. S.	Obtaining powders of a set phase and granulometric composition in the $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ system for LTCC-technology.....	56
Vetrova D. A., Kuznetsov S. A.	Titanium electrochemical behavior in chloride-fluoride melts of different compositions in the presence of alkaline earth metal cations.....	61
Gurin A. N., Chakrova E. T., Medvedeva Z. V., Soloninkina S. G., Zakharov V. A., Kulakova E. K., Matveyeva I. V.	Determination of the specific activity of ^{177}Lu and associated radionuclide impurities.....	67

Dyakova L. V., Kasikov A. G.	Extraction purification of nickel solutions from boron.....	74
Egorova A. V., Belova K. G., Animitsa I. E.	Effect of ZnO doping on conductivity LaInO_3 perovskite.....	78
Zhuk S. I., Minchenko L. M., Suzdaltsev A. V., Isakov A.V., Zaikov Yu. P.	Influence of KI on the kinetics of the cathode process and morphology of electrodeposited silicon in the $\text{KF-KCL-K}_2\text{SIF}_6$ melt	82
Zanora Yu. A., Andronnikov P. A., Perepelkina A. E., Bekhtereva N. V., Balakina V. A., Kupchenkova L. V.	Experience in the application of various technologies for the disposal of hazardous waste at FSUE "PA "MAYAK"	87
Zulfugarova S. M., Aleskerova Z. F., Azimova G. R., Guliyeva U. R.	Combination of microwave technology with sol-gel method with auto- combustion for obtaining catalysts for low-temperature oxidation of carbon monoxide.....	92
Ioni Yu. V., Rasskazov I. E.	Reducing of composite based on graphene oxide with metal salts.....	97
Kasikov A.G., Shchelokova E. A., Iakovlev K. A., Korovin V. N., Glukhovskaya I. V.	Sulfuric acid leaching of spodumene concentrate from the Kolmozerskoe deposit.....	102
Kashafidinov I. F., Mokrushin V. V., Tsarev M. V., Zabrodina O. Yu., Tsareva I. A., Potekhin A. A., Chulkov D. V., Baikin R. M., <u>Berezhko P. G.</u>	Applied material science of zirconium powders.....	107
Kovalenko L. Yu., Anzulevich A. P., Kalganov D. A., Butko L. N., Zakharyevich D. A.	Evaluation of the possibility of using hydrolysis lignin as a metal reducer from electric arc furnace dust.....	112
Kozlov P. V., Markova D. V., Shaydullin S. M., Feoktistov K. A., Milyutin V. V., Egorin A. M.	Results of sorption materials testing for removal of cesium radionuclides from MAYAK alkaline high-level waste.....	116

Kolosov V. N., Miroshnichenko M. N.	Obtaining powders of tantalum and niobium carbides using acetone as a source of carbon.....	123
Kolosov V. N., Orlov V. M.	Features of the formation of the reaction mass and structure of metal powders during the reduction of complex oxide compounds of refractory metals of V and VI groups by vapors of alkaline earth metals.....	128
Korobitsyna A. D., Pechishcheva N. V., Krutikova E. A., Ordinartsev D. P., Shunyaev K. Yu.	Adsorption of tungsten(VI) on modified montmorillonite.....	133
Krotov V. E., Zaikov Yu. P.	Analytical expression for calculation of the composition of a cathode deposit formed when electrochemical and chemical reactions occur at the electrode.....	137
Kryzhanov M. V., Orlov V. M.	Calciothermic niobium powders.....	140
Kutikhina E. A., Buyko O. V., Vereshchagina T. A., Anshits A. G.	Preparation of cenosphere-derived lutetium/yttrium-aluminosilicate microspheres as precursors of radiation sources for brachytherapy.....	145
Lyasnikov K. O., Chernyshova O. V., Ryabov V. V.	Electrochemical synthesis of nickel-based heterometallic alkoxides.....	150
Medkov M. A., Krysenko G. F., Epov D. G., Dmitrieva E. E.	Processing of some minerals using bifluoride and ammonium sulfate.....	154
Medyankina I. S., Skachkov V. M., Pasechnik L. A., Sabirzyanov N. A.	Composite compositions based on fusible alloys and metal powders.....	160
Murashova N. M.	Extractant-containing microemulsions as nanostructured media for the leaching of non-ferrous metals.....	167
Nikitina E. V., Karfidov E. A., Seliverstov K. E., Kuznetsova A. V., Zaikov Yu. P.	Corrosion of construction materials in molten alkali metal chlorides.....	172
Nikitina E. V., Karfidov E. A., Seliverstov K. E., Kuznetsova A. V., Zaikov Yu. P., Biryukova A. V.	Corrosion of construction materials in molten alkali metal fluorides.....	177
Orekhova A. S., Erokhin I. A., Dorozhko V. A., Afonin M. A., Nechayev A. V.	Extraction parametric pumping for separation of neodymium and praseodymium under non-stationary conditions.....	182

Orlov V. M., Kolosov V. N., Prokhorova T. Yu., Miroshnichenko M. N., Kryzhanov M. V.	Developments of ICT KSC RAS in the field of technology of tantalum capacitor powders with a specific charge from 3 000 to 120 000 $\mu\text{C/g}$	187
Papezhuk M. V., Pilunova E. M., Ivanin S. N., Yakupov R. P.	Synthesis of microcrystalline hydroxyapatite and production of fiber by electrospinning on its basis.....	192
Pasechnik L. A.	Selectivity of scandium precipitation under conditions of crystallization of double sulfates of alkali metals or ammonium.....	197
Pechishcheva N. V., Korobitsyna A. D., Burdina L. G., Zaitceva P. V., Kim A.V., Estemirova S. Kh., Skrylnik M. Yu., Belozeroва A. A., Shunyaev K. Yu.	Adsorption of metal ions on mechanically activated graphite.....	203
Pechishcheva N. V., Burdina L.G., Zaitceva P. V., Estemirova S. Kh., Shunyaev K. Yu.	Removal of ecotoxicants from aqueous solutions using mechanically activated anatase under illumination.....	208
Potapov A. M., Karimov K. R., Mazannikov M. V., Dedukhin A. E., Zaykov Yu. P.	Extraction of uranium from uranium — noble metals alloys. Simulation and experimental confirmation.....	213
Ryabushkin M. I., Savoskin D. S., Tyukin A. P., Rabchuk A. V., Smirnov K. V., Smirnov P. V., Stepanov D. V., Volchek K. M., Kasikov A. G.	Deep copper purification of nickel-cobalt solutions of Kola MMC.....	218
Safiulina A. M., Lizunov A. V., Goryunov E. I., Goryunova I. B., Bodrin G. V., Brel V. K., Tananaev I. G.	Extraction and complexing properties of phosphoryl ketones with respect to actinides and lanthanides.....	223
Safiulina A. M., Baulin V. E., Aksenov S. M., Tsivadze A. Yu., Tananaev I. G.	Phosphorylated acid podands: extraction and complexing properties with respect to actinides and lanthanides.....	228

Selezneva A. D., Kashafdinov I. F., Tsarev M. V., Ivanov D. G., Kiselev P. L.	Determination of the specific surface of fine-dispersed zirconium powders by low-temperature nitrogen adsorption method.....	233
Sokolova Yu. V., Kordik V. O., Smirnov D. I., Zvonareva M. E., Demidova N. I.	Study of cathode materials of waste lithium-ion batteries.....	238
Suzdaltsev A. V., Gevel T. A., Parasotchenko Yu. A., Pavlenko O. B., Zhuk S. I., Leonova N. M., Leonova A. M., Gorshkov L. V.	Current status and recent trends in the electrolytic production of silicon.....	244
Uvarov B. V., Tsygankova M. V., Chernyshova O. V.	Technology of crystallization separation of nickel and cadmium in the processing of nickel-cadmium electrode mass of alkaline batteries.....	249
Chubieva E. S., Lukyanchuk I. V. , Vasilyeva M. S. , Budnikova Yu. B., Kuryavyi V. G., Yakovleva N. M.	Plasma electrolytic niobium oxidation in borate and tungstate electrolytes.....	254
Yakovlev K. A., Mayorov D. V.	The effect of surface tension on the structural and surface properties of hydrated aluminum oxide obtained by the interaction of aluminum salts with ammonia gas.....	259

Научная статья
УДК 669.015.2
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.001

ГЛУБОКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СВИНЦА И СЕРЕБРА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ СВИНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ ГАЗООЧИСТКИ АКЦИОНЕРНОГО ОБЩЕСТВА «КОЛЬСКАЯ ГМК»

Наталья Станиславовна Арешина¹, Александр Георгиевич Касиков²

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

¹*n.areshina@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3157-0546>*

²*a.kasikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7694-0910>*

Аннотация

Показана возможность глубокого извлечения свинца и серебра из маточных растворов осаждения свинцового кека, полученных при переработке промежуточных продуктов газоочистки никелевого производства. Очистку растворов предложено проводить с применением анионообменной сорбции доступным отечественным ионитом ЭДЭ-10П, что обеспечивает извлечение свинца и серебра до 78 и 93 % соответственно. Извлечение элементов предотвратит накапливание свинца в основной технологии и обеспечит снижение потерь серебра.

Ключевые слова:

свинец, серебро, сорбция

Благодарности:

государственное задание по теме научно-исследовательской работы № FMEZ-2022-0018.

Для цитирования:

Арешина Н. С., Касиков А. Г. Глубокое извлечение свинца и серебра при переработке свинецсодержащих продуктов газоочистки акционерного общества «Кольская ГМК» // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 13–17. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.001

Original article

DEEP RECOVERY OF LEAD AND SILVER IN PROCESSING OF LEAD-CONTAINING GAS PURIFICATION PRODUCTS OF KOLA MMC

Natalya S. Areshina¹, Alexander G. Kasikov²

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

²*a.kasikov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7694-0910>*

Abstract

The possibility of deep recovery of lead and silver from the mother liquors of lead cake precipitation, obtained during the processing of intermediate products of gas cleaning of nickel production, is shown. Purification of solutions is proposed to be carried out using anion-exchange sorption with an available domestic ion exchanger ЭДЭ-10П, which ensures the recovery of lead and silver up to 78 and 93 %, respectively. Recovery of elements will prevent the accumulation of lead in the main technology and ensure the reduction of losses of silver.

Keywords:

lead, silver, sorption

Acknowledgments:

state task on the topic of research No. FMEZ-2022-0018.

For citation:

Areshina N. S., Kasikov A. G. Deep recovery of lead and silver in processing of lead-containing gas purification products of Kola MMC // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 13–17. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.001

Введение

С целью выведения свинца из основной технологии катодного никеля в 2018 г. в АО «Кольская ГМК» реализована схема переработки пылей от обжига никелевого концентрата (участок обессвинцевания) [1]. С IV квартала 2020 г., после обеспечения стабильной работы установки, до начала IV квартала 2022 г. из никелевого производства выведено более 4 т свинца (рисунок), получено свыше 8 т свинцового концентрата с содержанием Pb 55–65 мас. %. Известно, что серебро при совместном присутствии со свинцом по мере переработки исходного продукта частично выщелачивается хлоридным раствором, из которого соосаждается на свинцовом кеке [2–6]. Маточный сульфатно-хлоридный раствор, образующийся

в результате осаждения свинца, направляется в основное производство, однако превышение регламентных значений концентрации свинца может привести к накоплению этого элемента в продуктах технологии и снижению качества катодного никеля.



Динамика вывода свинца из никелевого производства в АО «Кольская ГМК»

Для извлечения микроколичеств элементов из растворов одним из наиболее перспективных является метод сорбции [7]. Авторами [8] разработан способ очистки концентрированных хлоридных никелевых растворов от свинца с применением сорбции на анионите ЭДЭ-10П в Cl^- форме. Для сорбционного извлечения Pb из хлоридных и сульфатно-хлоридных растворов предложены также аниониты АМП, АМ-26 [9]. В [10] отмечено, что наиболее избирательно в хлоридных растворах свинец поглощают смолы, содержащие определенные формы вторичных аминогрупп. Изучение закономерностей сорбции ионов свинца ионами различных классов также представлены в работах [11–15], где авторы отмечают сильное влияние на показатели сорбции не только функциональных свойств собственно сорбента, но и pH и ионной силы, концентрации ионов свинца и других характеристик раствора. Одной из первых промышленных установок по применению ионообменной сорбции в цветной металлургии была установка по очистке хлоридного кобальтового раствора от свинца и цинка для получения высокочистого кобальта в Норильске [16], которая в настоящее время не функционирует.

Следует отметить, что в связи с реорганизацией основного производства на комбинате «Североникель» непрерывно происходят изменения и в составе продуктов системы очистки пылегазовой фазы, что требует дополнительного изучения их состава и усовершенствования методов переработки.

Результаты

В настоящей работе проведены исследования по глубокому извлечению Pb и Ag из маточных сульфатно-хлоридных растворов от осаждения свинцового кека. В качестве исходных использовали модельные растворы, полученные в лабораторных условиях по действующей технологии, а также реальные растворы АО «Кольская ГМК».

С целью выявления наиболее эффективного и, в то же время, более доступного сорбента для извлечения свинца и серебра опробованы иониты зарубежного и отечественного производства, проведена их сопоставительная оценка с применением растворов, не содержащих Cu и Ni (табл. 1).

Таблица 1
Среднее извлечение свинца и серебра из модельного маточного раствора, не содержащего примеси Ni и Cu

Ионит	Функциональная группа	E, %	
		Pb	Ag
1	2	3	4
Purolite A500 сильноосновный макропористый	Четвертичный амин	40,0	86,5
Purolite PFA 600 сильноосновный гелевый	То же	33,3	92,0
Purolite PFA460 сильноосновный гелевый	»	46,7	96,0
Lewatit TP 107 макропористый	»	70,0	96,1
Lewatit MonoPlus MP 68 макропористый	Четвертичный амин / третичный амин; свободное основание	80,9	96,3

Окончание таблицы 1

1	2	3	4
АМП	Бензилпиридиновые аминогруппы	75,1	96,1
ЭДЭ-10П сильноосновная гелевая	Вторичные, третичные и четвертичные алифатические аминогруппы	77,4	92,5
АН 31 слабоосновная гелевая	Вторичные и третичные алифатические аминогруппы	72,7	91,0

Примечание. 35 мг/л Pb и 3.1 мг/л Ag, $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, T : Ж = 1 : 10, $\tau = 1$ ч, иониты в Cl⁻ форме.

Показано, что наиболее высокая степень извлечения свинца для отечественных анионитов достигается при использовании анионита ЭДЭ-10П, содержащего, помимо четвертичных аминогрупп и третичных аминов, вторичные амины, что согласуется с данными, полученными другими авторами [10]. Эффективность данного ионита вполне сопоставима с применением ионита Lewatit MonoPlus MP68 (страна производства — Германия), поставки которого в настоящее время затруднены. Степень извлечения серебра была достаточно высокой практически для всех анионитов.

Эксперименты по сорбционному извлечению Pb и Ag из растворов, содержащих Ni и Cu, подтвердили целесообразность применения смолы ЭДЭ-10П (табл. 2), что позволило снизить концентрацию свинца в растворе до 8 мг/л при обеспечении высокой степени извлечения серебра.

Таблица 2

Среднее извлечение свинца и серебра из растворов, содержащих примеси Ni и Cu

Раствор	C Pb исх., мг/л	C Ag исх., мг/л	Ионит	C Pb ост., мг/л	C Ag ост., мг/л	E Pb, %	E Ag, %
1	30,0	3,8	ЭДЭ-10П	8,2	0,50	73	87
2	45,0	5,9	ЭДЭ-10П	10,0	0,60	78	90
			АН-31	12,0	0,95	73	84
			АМП	10,0	0,26	62	96

Примечание. 1 — модельный раствор; 2 — производственный раствор с установки, $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, T : Ж = 1 : 10, $\tau = 1$ ч.

Увеличение продолжительности сорбции в статических условиях до 3 ч способствует повышению степени извлечения свинца на 3–5 %, что свидетельствует о возможности достижения более высокого извлечения при длительном контакте фаз в динамических условиях.

Регенерацию ионита проводили в две стадии: водная отмывка и десорбция свинца 2 %-м раствором HCl. Установлено, что основное количество свинца извлекается на первой стадии, водный десорбат содержал до 69 мг/л свинца, в то время как дополнительная обработка слабокислым раствором HCl приводила к получению растворов, содержащих до 21 мг/л Pb.

Дополнительно изучена возможность применения анионита ЭДЭ-10П для извлечения свинца из высококонцентрированных хлоридных растворов выщелачивания пыли взамен операции осаждения свинца сульфатным раствором, которая имеет ряд недостатков (в частности, четырехкратный избыток сульфатного раствора по отношению к хлоридному, необходимый для осаждения). Исходный раствор содержал, мг/л: Pb 1820, Ag 160. Сорбция в течение 1 ч при T : Ж = 1 : 10 и температуре 40 °C позволила извлечь более 92 % свинца и 80 % серебра при минимальном остаточном содержании элементов 8,2 и 25 мг/л соответственно, что свидетельствует о перспективности продолжения исследований в данном направлении. Расчетная величина рабочей обменной емкости ЭДЭ-10П для сорбции свинца из хлоридного раствора составила 18–20 мг/г воздушносухой смолы, однако учитывая, что данный показатель зависит от различных факторов, в том числе анионного и катионного фона растворов, планируется проведение дополнительных систематических исследований в динамическом режиме.

Выводы

Показана возможность глубокого сорбционного извлечения свинца и серебра из маточных сульфатно-хлоридных растворов от осаждения свинцового кека с применением отечественного анионита ЭДЭ-10П. Степень извлечения Pb и Ag из данных растворов составила 73–78 и 87–93 % соответственно в зависимости от катионного фона растворов. Глубокая очистка маточных растворов осаждения от свинца и серебра позволит использовать их в основной технологии при обеспечении высокого качества катодного никеля, а также предотвратить безвозвратные потери благородного металла — серебра.

Степень извлечения свинца из концентрированных по этому элементу хлоридных растворов составила 92 %, что свидетельствует о перспективности применения сорбционного способа для переработки растворов от выщелачивания продуктов газоочистки в схеме их переработки.

Список источников

1. Тюкин Д. П., Касиков А. Г., Арешина Н. С., Волчек К. М. Промышленные испытания технологии извлечения свинца из пыли от обжига никелевого концентрата в печах кипящего слоя // Цветные металлы. — 2018. — № 10. — С. 35–40.
2. Bahram B., Javad M. Chloride leaching of lead and silver from refractory zinc plant residue // Research Journal of Chemistry and Environment. — 2011. — Vol. 15 (2). — P. 1–8.
3. Chmielewski T., Gibas K., Borowski K., and etc. Chloride leaching of silver and lead from a solid residue after atmospheric leaching of flotation copper concentrates // Physicochemical Problems of Mineral Processing. — 2017. — Vol. 53 (2). — P. 893–907.
4. Raghavan R., Mohanan P.K., Swarnkar S.R. Hydrometallurgical processing of lead-bearing materials for the recovery of lead and silver as lead concentrate and lead metal // Hydrometallurgy. — 2000. — V. 58. — P. 103 — 116.
5. Миронкина Н. В., Вязовой О. Н., Михнев А. Д., Рюмин А. И. Изучение растворимости сульфата свинца и хлорида серебра в растворах хлористого натрия // Вестник Сибирского Государственного аэрокосмического университета им. М.Ф. Решетнева. — 2006. — С. 82–86.
6. Миронкина Н. В., Рюмин А. И., Соркина Г. А. Соосаждение благородных металлов в сульфат свинца // Цветные металлы. — № 7 — 2009. — С. 48–49.
7. Лебедев К. Б., Казанцев Е. И., Розманов В. М., Пахолков В. С., Чемезов В. А. Иониты в цветной металлургии. М., Металлургия, 1975. — 352 с.
8. Колонина Н. П. Удаление малых количеств меди, свинца и цинка из никелевых и кобальтовых хлоридных растворов методом ионного обмена // Журнал прикладной химии. — 1960. — Т. XXXIII, Вып. 11. — С. 2475–2480.
9. Патент РФ 2 393 244 (13). Способ извлечения ионов Pb^{2+} из кислых растворов / Воропанова Л. А., Гагиева З. А., Пухова В. П., Вильнер Н. А. Заявка: 2008148641/02, 09.12.2008. (24). Дата начала отсчета срока действия патента: 09.12.2008. Опубликовано: 27.06.2010, Бюл. № 18.
10. Плешков М. А., Соколова Н. А., Новожилова К. С. Исследование возможности очистки никелевых и кобальтовых растворов от свинца и марганца сорбционными методами // Горный журнал. — 2005. — С. 141–143.
11. Алосманов Р. М. Исследование процесса сорбции ионов свинца фосфорсодержащим полимерным сорбентом // Современные наукоемкие технологии. — 2010. — № 5. — С. 28–33.
12. Оскотская Э. Р., Грибанов Е. Н., Сенчакова И. Н., Осипова А. В., Юшкова Э. Ю. Влияние природы комплексообразующей группы функциональных материалов на основе сополимера стирола с дивинилбензолом на сорбцию свинца (II) // Ученые записки Орловского государственного университета. — 2015 — № 4 (67). — С. 120–123.
13. Скугорева С. Г., Кантор Г. Я., Домрачева Л. И. Оценка эффективности сорбции ионов свинца(II) с помощью моделей кинетики и изотермы сорбции // Теоретическая и прикладная экология. — 2021. — № 3. — С. 44 м–51.
14. Хушвактов С. Ю., Жураев М. М., Муртозакулов М. Р. Бекчанов Д. Ж., Мухамедиев М. Г. Сорбция ионов свинца (II) нового поликомплексона содержащий amino-и сульфогруппы // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. — 2022. — № 9 (102). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/14243>.
15. Udeh, N. U, Agunwamba, J. C. Equilibrium and Kinetics Adsorption of Cadmium and Lead Ions from Aqueous Solution Using Bamboo Based Activated Carbon // The International Journal of Engineering and Science (IJES). — 2017 — V. 6, Issue 2. — P. 17–26.
16. Борбат В. Ф., Лещ И. Ю. Новые процессы в металлургии никеля и кобальта. — М.: Металлургия, 1976. — 360 с.

References

1. Tyukin D. P., Kasikov A. G., Areshina N. S., Volchek K. M. Promyshlennyye ispytaniya tekhnologii izvlecheniya svinca iz pyli ot obzhiga nikelovogo koncentrata v pechah kipyashchego sloya [Industrial testing of technology for the extraction of lead from dust from the roasting of nickel concentrate in fluidized bed furnaces]. *Cvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 2018, no. 10, pp. 35–40. (In Russ.).
2. Bahram B., Javad M. Chloride leaching of lead and silver from refractory zinc plant residue. *Research Journal of Chemistry and Environment*, 2011, vol. 15 (2), pp. 1–8.
3. Chmielewski T., Gibas K., Borowski K., and etc. Chloride leaching of silver and lead from a solid residue after atmospheric leaching of flotation copper concentrates. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2017, vol. 53 (2), pp. 893–907.
4. Raghavan R., Mohanan P. K., Swarnkar S. R. Hydrometallurgical processing of lead-bearing materials for the recovery of lead and silver as lead concentrate and lead metal. *Hydrometallurgy*, 2000, vol. 58, pp. 103–116.
5. Mironkina N. V., Vyazovoj O. N., Mihnev A. D., Ryumin A. I. Izuchenie rastvorimosti sul'fata svinca i hlorida serebra v rastvorah hloristogo natriya. *Vestnik Sibirskogo Gosudarstvennogo aerokosmicheskogo universiteta im. M. F. Reshetneva*, 2006, pp. 82–86. (In Russ.).
6. Mironkina N. V., Ryumin A. I., Sorkinova G. A. Soosazhdenie blagorodnykh metallov v sul'fat svinca [Co-precipitation of noble metals to lead sulfate]. *Cvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 2009, no. 7, pp. 48–49. (In Russ.).
7. Lebedev K. B., Kazancev E. I., Rozmanov V. M., Paholkov V. S., Chemezov V. A. *Ionity v cvetnoj metallurgii* [Ionites in non-ferrous metallurgy]. Moscow, Metallurgiya, 1975, 352 p. (In Russ.).
8. Kolonina N. P. Udaleniye malyh kolichestv medi, svinca i cinka iz nikelovyh i kobal'tovyh hloridnyh rastvorov metodom ionnogo obmena [Removal of small amounts of copper, lead and zinc from nickel and cobalt chloride solutions by ion exchange]. *Zhurnal prikladnoj himii* [Journal of Applied Chemistry], 1960, V. XXXIII, Vyp. 11, pp. 2475–2480. (In Russ.).
9. Patent RF 2 393 244 (13). Voropanova L. A., Gagieva Z. A., Puhova V.P., Vil'ner N. A. Sposob izvlecheniya ionov Pb^{2+} iz kislyh rastvorov [Method for extracting Pb^{2+} ions from acidic solutions]. Zayavka [Application]: 2008148641/02, 09.12.2008. (24) Data nachala otscheta sroka dejstviya patenta [Starting date of the patent term]: 09.12.2008. Publ: 27.06.2010. Bull. No 18. (In Russ.).

10. Pleshkov M. A., Sokolova N. A., Novozhilova K. S. Issledovanie vozmozhnosti oчитki nikel'nykh i kobalt'nykh rastvorov ot svinca i manganca sorbcionnymi metodami [Study of the Possibility of Cleaning Nickel and Cobalt Solutions from Lead and Manganese by Sorption Methods]. *Gornyy zhurnal* [Mining magazine], 2005, pp. 141–143. (In Russ.).
11. Alosmanov R. M. Issledovanie processa sorbcii ionov svinca fosforsoderzhashchim polimernym sorbentom [Study of lead ion sorption process by phosphorus-containing polymeric sorbent]. *Sovremennyye naukoemkie tekhnologii* [Modern high technologies], 2010, no 5, pp. 28–33. (In Russ.).
12. Oskotskaya E. R., Griбанov E. N., Senchakova I. N., Osipova A. V., Yushkova E. Yu. Vliyanie prirody kompleksobrazuyushchej gruppy funktsional'nykh materialov na osnove sopolimera stirola s divinilbenzolov na sorbciiyu svinca (II) [Influence of the Nature of the Complexing Group of Functional Materials Based on a Copolymer of Styrene with Divinylbenzenes on the Sorption of Lead (II)]. *Uchenye zapiski Orlovskogo gosudarstvennogo universiteta* [Scientific Notes of the Oryol State University], 2015, no 4 (67), pp. 120–123. (In Russ.).
13. Skugoreva S. G., Kantor G. Ya., Domracheva L. I. Ocenka effektivnosti sorbcii ionov svinca(II) s pomoshch'yu modelej kinetiki i izotermy sorbcii [Evaluation of the Efficiency of Sorption of Lead(II) Ions Using Models of Sorption Kinetics and Isotherms]. *Teoreticheskaya i prikladnaya ekologiya* [Theoretical and applied ecology], 2021, no 3, pp. 44 m–51. (In Russ.).
14. Hushvaktov S. Yu., Zhuraev M. M., Murtozakulov M. R. Bekchanov D. Zh., Muhamediev M. G. Sorbciiya ionov svinca (II) novogo polikompleksona sodержashchij amino- i sul'fogruppy [Sorption of lead (II) ions of a new polycomplexone containing amino and sulfo groups]. *Universum: tekhnicheskie nauki: elektron. nauchn. zhurn.* [Universum: technical sciences: electron. sci. j.], 2022, no. 9 (102). (In Russ.). Available at: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/14243>.
15. Udeh, N. U, Agunwamba, J. C. Equilibrium and Kinetics Adsorption of Cadmium and Lead Ions from Aqueous Solution Using Bamboo Based Activated Carbon. *The International Journal of Engineering and Science (IJES)*, 2017, vol. 6, Issue 2, pp. 17–26.
16. Borbat V. F., Leshch I. Yu. *Novyye processy v metallurgii nikelya i kobal'ta* [New processes in nickel and cobalt metallurgy]. Moscow, Metallurgiya, 1976, 360 p. (In Russ.).

Информация об авторах

Н. С. Арешина — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;

А. Г. Касиков — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией.

Information about the authors

N. S. Areshina — PhD (Eng.), Senior Researcher;

A. G. Kasikov — PhD (Chem.), Leading Researcher, Head of Laboratory.

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 542.61,546.655.3, 546.655.4, 543:546.79

doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.002

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЦЕРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ ИЗ ХЛОРИДНЫХ СРЕД ЭКСТРАГЕНТОМ НА ОСНОВЕ P507

Михаил Александрович Афонин¹, Александр Сергеевич Сибилев², Александр Андреевич Блохин³, Андрей Валерьевич Нечаев⁴

^{1, 2, 3, 4}«ГК «Русредмет»», Санкт-Петербург, Россия

^{1, 3, 4}Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия

Автор, ответственный за переписку: Михаил Александрович Афонин, afonin18111956@yandex.ru

Аннотация

Разработаны математическая модель совместной экстракции РЗЭ раствором P507 в изопар-л для применения в программе расчета экстракционных каскадов, а также принципиальные технологические схемы экстракционных каскадов разделения по линиям самарий/неодим, лантан/празеодим и неодим/празеодим.

Ключевые слова:

экстракционный каскад, редкоземельные элементы, хлориды, разделение, извлечение

Для цитирования:

Технологические схемы получения индивидуальных редкоземельных элементов цериевой подгруппы из хлоридных сред экстрагентом на основе P507 / М. А. Афонин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 18–21. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.002

Original article

FLOW SHEETS OF INDIVIDUAL REE OF CERIUM SUBGROUP RECOVERY FROM CHLORIDE MEDIUM BY EXTRACTANT ON THE BASIS OF P507

Mikhail A. Afonin¹, Alexandr S. Sibilev², Alexandr A. Blokhin³, Andrey V. Nechayev⁴

^{1, 2, 3, 4}«GK «Rusredmet», St-Petersburg, Russia

^{1, 3, 4}St. Petersburg State Institute of Technology, St-Petersburg, Russia

Corresponding author: Mikhail A. Afonin, afonin18111956@yandex.ru

Abstract

The mathematical model of a joint extraction of REE by P507 solution in izopar-I is developed for application in the program of calculation of extraction cascades. Process flow diagrammes of extraction cascades of separation on the lines samarium/neodymium, lanthanum/praseodymium and neodymium/praseodymium are developed.

Keywords:

extraction cascade, rare earth elements, chlorides, separation, recovery

For citation:

Flow sheets of individual REE of cerium subgroup recovery from chloride medium by extractant on the basis of P507 / M. A. Afonin [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 18–21. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.002

Введение

Для выделения индивидуальных редкоземельных элементов (РЗЭ) в настоящее время используют метод экстракции фосфорорганическими кислотами [1]. Согласно имеющимся данным [2, 3], на заводах КНР — мирового лидера по производству редкоземельной продукции — для экстракционного разделения РЗЭ в качестве экстрагента в основном используют моно-2-этилгексилловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты, выпускаемый в КНР под маркой P507. Имеются также сведения о применении в этих целях (2, 4, 4-триметилпентил)-фосфиновой кислоты, маркированный как Суанех 272. Признано, что эти экстрагенты более эффективны для разделения РЗЭ, чем классический экстрагент этого класса — ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК). Разделение РЗЭ с помощью этих экстрагентов проводится в хлоридных средах. Однако в литературе отсутствуют конкретные данные, на основании которых можно было бы оценить эффективность этих экстрагентов при разделении РЗЭ в сравнении с ТБФ.

Целью настоящей работы является проведение экспериментальных исследований экстракции индивидуальных РЗЭ из водных хлоридных растворов, содержащих смесь РЗЭ, растворами экстрагентов P507 и Суанех 272 в углеводородном разбавителе, нахождение условий реэкстракции РЗЭ, выявление

наиболее эффективного экстрагента и разработка принципиальных технологических схем группового отделения легких РЗЭ от средних и тяжелых РЗЭ, а также внутригруппового разделения легких РЗЭ с получением растворов соединений лантана, церия, неодима и празеодима.

Результаты

Для получения достоверных данных необходимо было определить время контакта фаз, необходимое для установления равновесия, как при экстракции, так и при реэкстракции РЗЭ. В экспериментах по изучению кинетики экстракции в качестве экстрагента использовали 50 %-й (мас. %) раствор P_5O_7 в изопар-л со степенью омыления 45 %. Экстракция проводилась из водного раствора хлоридов РЗЭ концентрации 85,7 г/л (по сумме металлов, если принять среднюю атомную массу РЗЭ 140 у. е.), рН исходной водной фазы — 2,0. Реэкстракция проводилась 4 М раствором соляной кислоты. Полученные данные приведены в таблицах 1 и 2 и на рис. 1. Из приведенных данных был сделан вывод, что равновесие достигается за 30 мин. Все дальнейшие измерения концентраций РЗЭ проводили после 30-минутного контакта в водной и органической фазах в экстракторах.

Таблица 1

Зависимость концентрации суммы РЗЭ в водной фазе от времени экстракции при 20 °С

Время контакта, мин	Концентрация суммы РЗЭ в равновесной водной фазе		рН равн.	Примечание
	моль/л	г/л		
0	0,61	85,7	2	–
10	0,40	56,5	1,82	Осадок на ГРФ
20	0,41	56,7	1,82	То же
40	0,41	57,4	1,82	»
60	0,41	57,3	1,82	»

Примечание. ГРФ — граница раздела фаз.

Таблица 2

Зависимость концентрации суммы РЗЭ в водной фазе от времени реэкстракции при 20 °С

Время контакта, мин	Концентрация суммы РЗЭ в реэкстракте		Коэффициент распределения суммы РЗЭ
	моль/л	г/л	
10	0,175	24,5	0,433
20	0,180	25,2	0,443
40	0,181	25,3	0,441
60	0,182	25,5	0,445

Примечание. Реэкстрагент — 4 М раствор соляной кислоты.

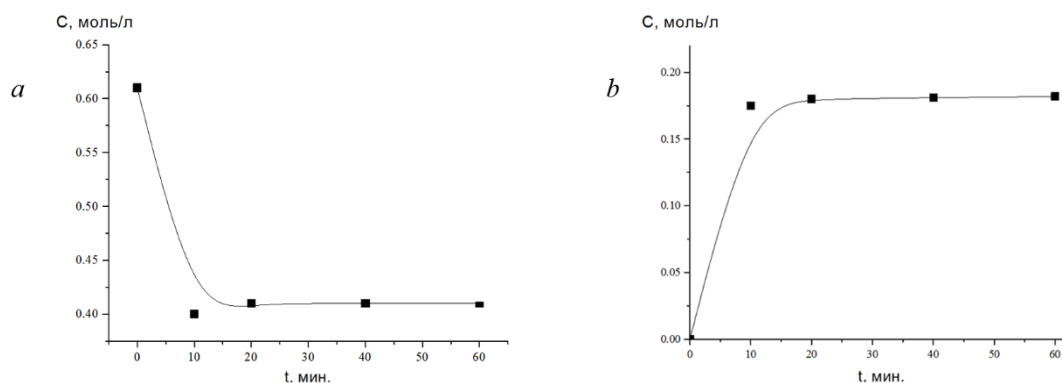


Рис. 1. Зависимость концентрации суммы РЗЭ в водной фазе от времени экстракции (а). Зависимость концентрации суммы РЗЭ в водной фазе от времени реэкстракции (б)

Важнейшей характеристикой любого экстракционного процесса является изотерма экстракции, из которой можно оценить емкость экстрагента по экстрагируемому компоненту при той или иной равновесной концентрации последнего. В данной работе варьировалась суммарная концентрация

РЗЭ в водном растворе и, следовательно, одновременно концентрация каждого из рассматриваемых индивидуальных РЗЭ пропорционально их содержанию в исходной смеси. При экстракции поддерживалось постоянное значение рН исходных водных растворов с разной концентрацией РЗЭ, равное 1,5. В качестве экстрагента использовался 15 %-й раствор Р507 в изопар-л со степенью омыления 40 %. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Значения факторов разделения пар РЗЭ при экстракции их из хлоридных растворов суммы РЗЭ различной концентрации

Концентрация РЗЭ в исходном растворе, моль/л	Факторы разделения (рН исх = 1,5)							рН равн.
	Ce/La	Pr/Ce	Nd/Pr	Sm/Nd	Eu/Sm	Gd/Eu	Y/Gd	
0,0596	8,71	1,21	3,02	–	–	–	–	2,3
0,119	14,8	1,26	5,64	–	–	–	–	2,01
0,1769	12,6	1,25	4,45	45,5	–	–	–	1,82
0,241	11,7	1,26	3,96	29,2	–	–	–	1,76
0,351	11,1	1,28	3,43	18,6	–	–	–	1,68
0,469	10,5	1,28	3,17	13,4	1,59	3,09	–	1,61
0,596	9,27	1,25	2,83	8,79	1,6	2,67	–	1,58
0,654	9,59	1,26	2,69	6,75	1,56	2,56	–	1,57
0,654	8,51	1,24	2,47	4,88	1,52	2,34	–	1,55
0,711	7,71	1,2	2,28	4,21	1,54	2,28	–	1,52
0,873	7,66	1,22	2,12	3,76	1,52	2,27	–	1,5
0,918	7,24	1,22	2,04	3,38	1,53	2,14	–	1,48

Примечание. рН = 1,5; 15 %-й раствор Р507 в изопар-л, омыление 40 %.

Поскольку концентрации индивидуальных РЗЭ в исходной смеси сильно различались, соответственно, сильно различаются и их концентрации в равновесных водных растворах. В связи с этим для большей наглядности зависимости коэффициентов распределения построены в логарифмической шкале (рис. 2).

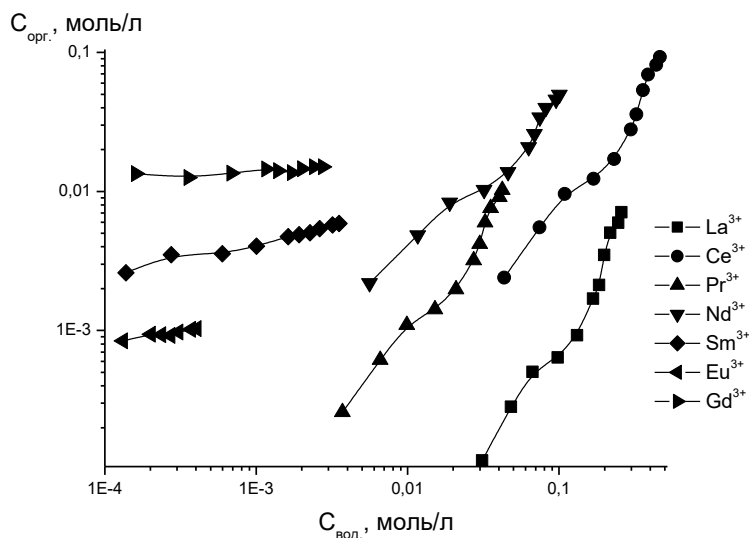


Рис. 2. Зависимость концентрации индивидуальных РЗЭ в органической фазе от их равновесной концентрации в водной фазе

На основе полученных данных создана обобщенная термодинамическая модель совместной экстракции РЗЭ цериевой подгруппы, Eu, Gd (РЗЭ) и Y в системе HCl-NaCl-H₂O-P₅O₇-ГБФ. Отличительные особенности модели — учет ассоциации экстрагентов и учет полученной нами зависимости константы диссоциации хлороводородной кислоты от ионной силы водного раствора без использования коэффициентов активности. Для расчета концентрационных констант экстракции веществ, диссоциации хлороводородной кислоты и комплексообразования РЗЭ и иттрия с хлорид-ионами предложено использовать единые

уравнения их зависимости от ионной силы водного раствора. Если ионная сила водной фазы меньше 0,5, то расчет концентрационной константы проводится по уравнению Дебая — Хюккеля:

$$LgK = LgK_0 + A * \mu + \frac{0.505 * \Delta Z^2 * \sqrt{\mu}}{1 + 1.6 * \sqrt{\mu}} + B * C_{\text{extractant}}^y \quad (1)$$

Если ионная сила водной фазы больше 0,5, то расчет концентрационной константы проводится по модифицированному нами уравнению Васильева (уравнению Дебая — Хюккеля) [4]:

$$LgK = LgK_0 + A * \mu + 0.1954 * \Delta Z^2 * \sqrt[3]{\mu} + B * C_{\text{extractant}}^y \quad (2)$$

Определение констант экстракции и параметров неидеальности при помощи программы MULCON проводилось поиском глобального минимума целевой функции, зависящей от рассогласования всех данных экспериментальных и расчетных коэффициентов распределения экстрагируемых веществ. При определении минимума целевой функции применяли ограничения второго рода (соблюдение законов сохранения массы, заряда и соблюдение закона действия масс). Разработанная модель и расчетный метод позволили удовлетворительно в пределах погрешности измерений описать изотермы совместной экстракции хлоридов La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu и Gd фосфорорганическими экстрагентами (ТБФ, P507 и Суанех 272) и экстракцию хлорида иттрия экстрагентом на основе P507. Разработаны принципиальные технологические схемы группового отделения легких РЗЭ от средних и тяжелых РЗЭ, а также внутрigrуппового разделения легких РЗЭ с получением растворов соединений лантана, церия, неодима и празеодима.

Список источников

1. Михайличенко А. И., Михлин Е. Б., Патрикеев Ю. Б. Редкоземельные металлы. М.: Metallurgiya, 1987. 232 с.
2. Chunhua Y., Jiangtao J., Chunsheng L. et al. Rare Earth Separation in China // *Tsinghua science and technology*. 2006. V. 11, N. 2, P. 241–247.
3. Xie F., Zhang T., Dreisinger D., Doyle F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions // *Minerals Engineering*. 2014. V. 56. P. 10–28.
4. Копырин А. А., Комаров Е. В., Афонин М. А. // Стандартизация условий изучения комплексообразования в растворах. Красноярск, 23–24 июня, 1982: тез. докл. симпозиума. Красноярск: Сиб. ТИ, 1982, с. 55–56.

References

1. Mykhaulychenko A. I., Mikhlin E. B., Patrikeev Yu. B. *Redkozemel'nyye metally* [Rare earth metals]. Moscow, Metallurgiya, 1987, 232 p. (In Russ.).
2. Chunhua Y., Jiangtao J., Chunsheng L. et al. Rare Earth Separation in China. *Tsinghua science and technology*, 2006, vol. 11, no. 2, pp. 241–247.
3. Xie F., Zhang T., Dreisinger D., Doyle F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Minerals Engineering*, 2014, vol. 56, pp. 10–28.
4. Копырин А. А., Комаров Е. В., Афонин М. А. *Standartizatsiya usloviy izucheniya kompleksobrazovaniya v rastvorakh, Krasnoyarsk, June 23–24, 1982: tez. dokl. symposium* [Standardization of conditions of studying of complex formation in solutions. Abstr. symposium]. Krasnoyarsk, Sib. TI, 1982, pp. 55–56. (In Russ.).

Информация об авторах

М. А. Афонин — доцент, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, <http://orcid.org/0000-0001-7993-9528>;
А. С. Сибилев — заместитель главного технолога, asibilev@rusredmet.ru;
А. А. Блохин — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, blokhin@list.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4461-1087>;
А. В. Нечаев — кандидат технических наук, генеральный директор, anechaev@rusredmet.ru.

Information about the authors

M. A. Afonin — associate professor, Ph.D., senior researcher, <http://orcid.org/0000-0001-7993-9528>;
A. S. Sibilev — Deputy Chief Technologist, asibilev@rusredmet.ru;
A. A. Blochin — Doctor of Technical Sciences, professor, head of department, blokhin@list.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4461-1087>;
A. V. Nechaev — PhD (Engineering), CEO, anechaev@rusredmet.ru.

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 54.057:546.284 + 54.061
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.003

ФОРМИРОВАНИЕ ОРТОСИЛИКАТОВ ЦИНКА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА, ОСНОВАННОГО НА ПРИМЕНЕНИИ ГИДРОСИЛИКАГЕЛЯ, ВЫДЕЛЕННОГО ИЗ СЕРПЕНТИНОВЫХ МИНЕРАЛОВ

Айк Александрович Бегларян¹, Анна Рафаэловна Исаакян², Анна Миграновна Терзян³, Ншан Оганесович Зулумян⁴

^{1, 2, 3, 4}Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Армении, Ереван, Армения

¹Hayk_b@ysu.am, <https://orcid.org/0000-0001-9546-258X>

²Isahakyanannayahoo.com, <https://orcid.org/0000-0001-5009-8622>

³AnnaMir1985@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8243-5451>

⁴Zulumnshan@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6433-4235>

Аннотация

Исследуется образование полиморфных модификаций ортосиликата цинка — β -Zn₂SiO₄ и α -Zn₂SiO₄ — при термообработке интермедиантов, осажденных посредством взаимодействия в водной среде между гидросиликагелем, выделенном из серпентиновых минералов (Mg(Fe))₆[Si₄O₁₀](OH)₈, гидроксидом натрия NaOH и хлоридом цинка ZnCl₂. Установлено, что в зависимости от условий, при которых осуществляется перемешивание при атмосферном давлении исходных реагентов, в полученных интермедиантах при нагреве кристаллизация β -Zn₂SiO₄ и α -Zn₂SiO₄ протекает по-разному.

Ключевые слова:

серпентин, гидросиликагель, осаждение, термообработка, β -Zn₂SiO₄ и α -Zn₂SiO₄

Благодарности:

исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке Республики Армения в рамках научных проектов № 21SCG-1D013 и № 21T-1D131.

Для цитирования:

Формирование ортосиликатов цинка в зависимости от условий синтеза, основанного на применении гидросиликагеля, выделенного из серпентиновых минералов / А. А. Бегларян [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2 С. 22–27. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.003

Original article

THE FORMATION OF ZINC ORTHOSILICATE SPECIES DEPENDING ON THE CONDITIONS OF SYNTHESIS BASED ON THE USE OF HYDROSILICA GEL DERIVED FROM SERPENTINE MINERALS

Hayk A. Beglaryan¹, Anna R. Isahakyan², Anna M. Terzyan³, Nshan H. Zulumyan⁴

^{1, 2, 3, 4}Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS of RA, Yerevan, Armenia

¹Hayk_b@ysu.am, <https://orcid.org/0000-0001-9546-258X>

²Isahakyanannayahoo.com, <https://orcid.org/0000-0001-5009-8622>

³AnnaMir1985@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8243-5451>

⁴Zulumnshan@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6433-4235>

Abstract

In the paper the formation of zinc orthosilicate polymorphic modifications, namely, β -Zn₂SiO₄ and α -Zn₂SiO₄, has been investigated during the heat treatment of the intermediants precipitated via the interaction between hydrosilica gel which is derived from serpentine minerals (Mg(Fe))₆[Si₄O₁₀](OH)₈, sodium hydroxide NaOH and zinc chloride ZnCl₂ in aqueous medium. It has been revealed that the crystallization of β -Zn₂SiO₄ and α -Zn₂SiO₄ in the formed intermediates proceeds differently depending on the conditions of the initial reagents stirring performed in air at ambient pressure.

Keywords:

serpentine, hydrosilica gel, precipitation, heat treatment, β -Zn₂SiO₄, α -Zn₂SiO₄

Acknowledgments:

the study was prepared with the support of the Science Committee of the Republic of Armenia on research topics No. 21SCG-1D013 and No. 21T-1D131.

For citation:

The formation of zinc orthosilicate species depending on the conditions of synthesis based on the use of hydrosilica gel derived from serpentine minerals / H. A. Beglaryan [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 22–27. doi: 10.37614/2949-1215.2023.14.2.003

Благодаря своей химической и термической стойкости, одна из полиморфных модификаций ортосиликата цинка, а именно виллемит $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$, широко используется в качестве основного компонента для получения ряда полезных материалов, применяемых в качестве люминофоров, электроизоляционных материалов, адсорбентов, стеклокерамики, пигментов, обладающих высокой интенсивностью цвета, и глазурей [1–5]. Вторая низкотемпературная модификация $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ из-за своей нестабильности мало изучена и находит меньшее практическое применение [6, 7].

Традиционный твердофазный синтез ортосиликата цинка и материалов на его основе осуществляется путем многочасового взаимодействия оксида цинка ZnO с диоксидом кремния SiO_2 при высоких температурах (1200 °C и выше) [2, 8, 9]. Предлагаются также двухстадийные способы, основанные на получении промежуточной твердой фазы в жидкой среде путем взаимодействия солей цинка с кремнеземсодержащим реагентом, и дальнейшем обжиге полученных интермедиантов [1, 6]; а также гидротермальный метод [4, 5]. Однако все эти методы, как правило, отличаются технологической сложностью, требуют большого расхода энергии и очень часто подразумевают выделение нежелательных газов.

В последнее время для повышения эффективности производства усилия ученых всего мира направлены на расширение сырьевой базы исходных компонентов с вовлечением различных промышленных продуктов или отходов производства [3, 9].

Принимая во внимание требование времени, нами были начаты работы по получению различных силикатных соединений на основе гидросиликагеля, являющегося одним из сопутствующих продуктов при получении соединений магния из серпентиновых минералов $(\text{Mg}(\text{Fe}))_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$, являющихся основным составляющим серпентинитов [10–12]. По сути, гидросиликагель, содержащий до 7 % SiO_2 , является конденсатом кремниевых кислот, образованных из силикатных анионов различной сложности (орто- $[\text{SiO}_4]^{4-}$, ди- $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, три- $[\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ и т. п.), в свою очередь, выделенных выщелачиванием из структуры дегидратированного серпентина с помощью нового подхода к кислотной обработке серпентинитов [13]. В отличие от известных традиционных форм диоксида кремния, SiO_2 данного гидросиликагеля отличается более высокой химической активностью, обусловленной наличием ненасыщенных $\text{Si}-\text{O}(\text{Si})$ связей в его структуре и развитой поверхностью [14, 15].

Наши недавние исследования показали, что данный гидросиликагель может не только успешно применяться в качестве источника SiO_2 для получения силикатов кальция, стронция и бария при низких температурах, но и значительно упростить процедуру их получения методом осаждения в жидкой среде. Накопленные экспериментальные результаты позволили разработать новые методики, обеспечивающие синтез монофазы наноразмерных кристаллов β -волластонита $\beta\text{-CaSiO}_3$ (60–80 нм), ортосиликата стронция Sr_2SiO_4 (20–40 нм) и метасиликата бария (25–80 нм) [10–12].

Полученные результаты натолкнули нас на идею не останавливаться на достигнутом и продолжить исследования по применению нового подхода, основанного на использовании вышеприведенного гидросиликагеля для получения ортосиликата цинка.

Данная работа посвящена изучению влияния условий проведения синтеза в системе $\text{SiO}_2\text{-NaOH-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, где в качестве SiO_2 использовался гидросиликагель, выделенный из серпентина, на формирование ортосиликата цинка при дальнейшей термообработке. Для достижения поставленной цели были применены дифференциально-термический (ДТА) и рентгенофазовый (РФА) методы анализов.

По разработанной методике из образца серпентинита, взятого с месторождения Шоржа (Армения), синтезировался образец гидросиликагеля, содержащий 5,7 % SiO_2 [13].

Для получения 1,6 М раствора гидроксида натрия в колбу помещали 7,76 г NaOH (влажность 10 %) и добавляли 23 мл дистиллированной воды, после чего добавляли 11,65 г гидросиликагеля, содержащего 5,7 % SiO_2 , и 3 г хлорида цинка ZnCl_2 . В результате получалась исходная смесь со стехиометрическим соотношением реагентов $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{ZnO}$, равным 1 : 2 : 2. Подготовленный образец раствора перемешивался при атмосферном давлении и комнатной температуре приводной мешалкой в течение 60 мин. Затем подготавливались еще два образца исходного раствора, которые нагревались до температуры кипения (95 °C). Далее кипящий раствор одного из образцов перемешивался в течение 15 мин, а другой в течение 30 мин. Пульпа, образующаяся после обработки каждого образца, отделялась от раствора фильтрованием через бумажный фильтр и промывалась дистиллированной водой для удаления Na^+ - и Cl^- -ионов. Полученный осадок выдерживался при температуре 80–100 °C в течение 24 ч в сушильном шкафу КВС G–100/250 производства фирмы Premed (Варшава, Польша). Затем высушенный образец подвергался РФА

на дифрактометре «ДРОН-3» (Россия) с использованием никелевого фильтра при скорости движения счетчика 2 град·мин⁻¹ и ДТА на дериватографе Q-1500 D фирмы MOM (Венгрия) в среде атмосферы со скоростью нагрева 10 °С·мин⁻¹.

На основе результатов ДТА были определены температуры для дальнейшей термообработки осажденных интермединатов, которая осуществлялась постепенным нагревом со скоростью 10 °С/мин до требуемых температур. Значения температур и режим обжига устанавливались и контролировались с помощью муфельной печи Wise Therm F digital (China).

Образцы, термообработанные и полученные после ДТА, также исследовались с помощью РФА. Все рефлексы отражения расшифрованы и идентифицированы с помощью компьютерной базы данных JCPDS-ICDD 2022 г.

Отсутствие дифракционных пиков на рентгенограммах осажденных промежуточных образцов, высушенных при температуре 100 °С, показывает, что независимо от условий проведения перемешивания осажденные соединения находятся в аморфном состоянии.

Кривые ДТА (DTA) всех промежуточных образцов демонстрируют один эндотермический эффект в области низких температур до 200 °С, вызванный выделением связанной воды из осажденных интермединатов, и один экзотермический эффект выше 600 °С, сопровождаемый изменением хода кривой дифференциальной термогравиметрии (DTG) (рис. 1). Термогравиметрические кривые (TG) показывают, что, несмотря на то что значительная потеря массы имеет место до 300 °С, выше этой температуры процесс выделения воды все еще продолжает медленно протекать (см. рис. 1).

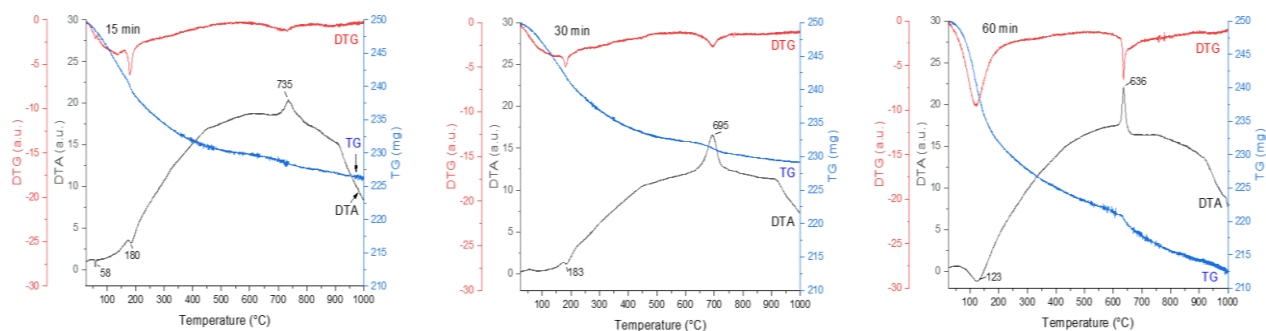


Рис. 1. Кривые TG, DTG и ДТА образцов-интермединатов, осажденных перемешиванием водного раствора, приготовленного из ZnCl₂, NaOH и SiO₂, в течение 60 мин при комнатной температуре и в течение 15 и 30 мин кипящего раствора

Для выяснения природы экзотермических пиков были проанализированы дифрактограммы промежуточных образцов, полученных после термообработки и после ДТА (1000 °С) (рис. 2).

После нагрева до 625 °С образца-интермедината, полученного перемешиванием при комнатной температуре, на рентгенограмме появляются рефлексы отражения, характерные для β-Zn₂SiO₄ (card ID 00-014-0653), но при этом прослеживаются едва заметные зачатки начала формирования дифракционных пиков, свойственных виллемиту (card ID 01-070-1235) (см. рис. 2, а). Дальнейший нагрев данного образца до 650 и 750 °С сопровождается увеличением интенсивности пиков β-Zn₂SiO₄ и появлением более ярко выраженных рефлексов виллемита. При 850 °С картина меняется: наблюдается доминирование фазы виллемита над β-Zn₂SiO₄. РФА данного образца после ДТА уже демонстрирует только интенсивные пики виллемита и кристобалита SiO₂ (card ID 01-076-0941) (см. рис. 2, а).

При нагреве до 650 °С образца, полученного 15-минутным перемешиванием кипящего исходного раствора, на дифрактограмме регистрируются рефлексы отражения оксида цинка ZnO (card ID 00-003-0888) и едва заметные дифракционные пики β-Zn₂SiO₄ (см. рис. 2, б). Нагрев до 710 °С не приводит к существенным изменениям: фиксируется лишь повышение интенсивности пиков β-Zn₂SiO₄. Интенсивные дифракционные пики виллемита со слабыми рефлексами отражения β-Zn₂SiO₄ вырисовываются для данного образца при 800 °С. При дальнейшем нагреве до 900 и 1000 °С фиксируется только монофаза виллемита (см. рис. 2, б).

Аналогичная картина наблюдается при термообработке образца, полученного 30-минутным перемешиванием кипящего исходного раствора.

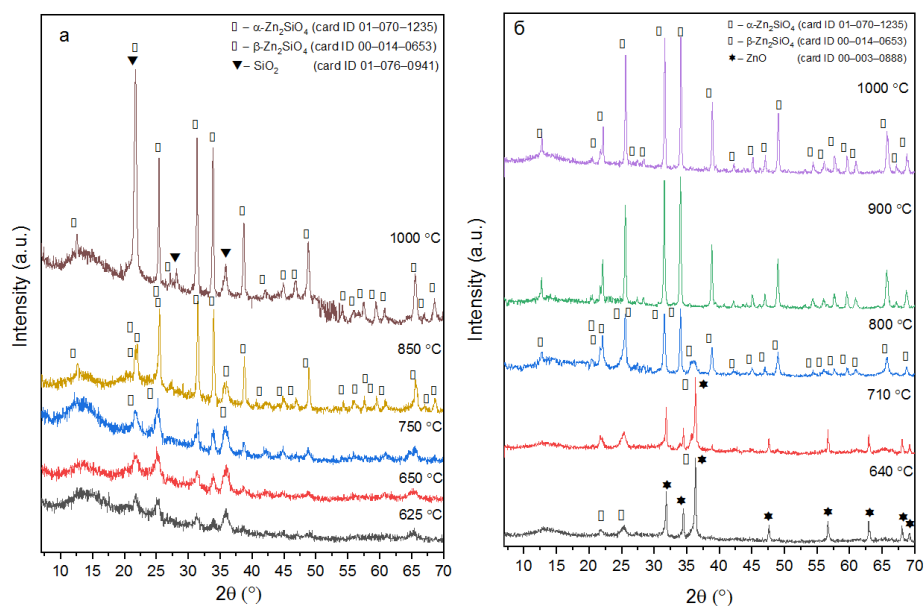


Рис. 2. Дифрактограммы термообработанных при определенных температурах образцов-интермединтов, предварительно осажденных перемешиванием водного раствора, приготовленного из $ZnCl_2$, $NaOH$ и SiO_2 , в течение 60 мин при комнатной температур (а) и в течение 15 мин кипящего раствора (б)

Анализируя и сопоставляя полученные экспериментальные данные, можно заключить, что на кривых ДТА экзотермический эффект в области выше $600\text{ }^{\circ}C$ вызван, скорее всего, процессом трансформации $\beta-Zn_2SiO_4$ модификации в виллемит (см. рис. 1). При этом 60-минутное перемешивание при комнатной температуре водного раствора, приготовленного из $NaOH$, $ZnCl_2$ и гидросиликагеля, полученного из серпентина, приводит к образованию интермединта, который при нагреве после удаления воды начиная с температуры $625\text{ }^{\circ}C$ постепенно кристаллизуется в $\beta-Zn_2SiO_4$ фазу, часть которой одновременно превращается $\alpha-Zn_2SiO_4$, в результате чего на кривой ДТА появляется экзотермический эффект с максимумом при $636\text{ }^{\circ}C$ (см. рис. 1). Несмотря на то что кристаллизация остальной части $\beta-Zn_2SiO_4$ протекает выше $800\text{ }^{\circ}C$ (см. рис. 2, а), на кривой ДТА не обнаруживается каких-либо эффектов (см. рис. 1). Вероятнее всего, экзотермический процесс перехода β -фазы ортосиликата цинка в α -фазу подавляется все еще продолжающимся эндотермическим процессом дегидроксиляции, который в этом образце, по сравнению с интермединтами, осажденными в кипящем растворе, протекает с выделением большего количества воды, о чем свидетельствуют результаты TG (см. рис. 1). При $1000\text{ }^{\circ}C$ формируется конечный продукт, состоящий из двух фаз, — виллемита и кристобалита (рис. 2, а). Что касается образцов промежуточных соединений, осажденных в кипящем растворе, наличие рефлексов ZnO наряду с $\beta-Zn_2SiO_4$ фазой при их нагреве до $710\text{ }^{\circ}C$ свидетельствует о неполном взаимодействии реагентов в процессе перемешивания (см. рис. 2, б). Тем не менее, обнаружение монофазы виллемита при термообработке выше $800\text{ }^{\circ}C$ указывает на вовлечение непрореагировавших активных ZnO и SiO_2 в синтез и на завершение полного взаимодействия между реагентами при нагреве (см. рис. 2, б). Следовательно, экзотермический эффект этих образцов с максимумом при 765 и $695\text{ }^{\circ}C$ соответственно также обусловлен двумя процессами: превращением $\beta-Zn_2SiO_4$ в $\alpha-Zn_2SiO_4$ модификацию и формированием виллемита из непрореагировавших ZnO и SiO_2 (см. рис. 1). Интересен тот факт, что при нагреве образца, полученного при комнатной температуре, в конечном продукте синтезируется кристобалит, что также указывает на неполное взаимодействие между компонентами в исходной системе, которое в этом интермединте не инициируется дальнейшей термообработкой, однако на рентгенограммах термообработанных образцов не обнаруживается ZnO , соответствующий данному SiO_2 (см. рис. 2, а). Сформированные кристаллы виллемита уже наблюдаются для образцов, выдержанных до $900\text{ }^{\circ}C$.

Итак, благодаря применению в системе $SiO_2-NaOH-ZnCl_2-H_2O$ в качестве исходного реагента гидросиликагеля, выделенного из серпентинового минерала, удастся не только синтезировать ортосиликаты цинка, в частности виллемит, при низких температурах, но и значительно упростить процедуру его получения.

Эти исследования представляют большой практический интерес, поскольку создают предпосылки для дальнейшей разработки эффективной методики получения модификаций ортосиликата цинка и других материалов на их основе.

Список источников

1. Jaafar S. H., Zaid M. H. M., Matori K. A., Aziz S. H. A., Mohamed Kamari H., Honda S. et al. Influence of calcination temperature on crystal growth and optical characteristics of Eu^{3+} doped $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ composites fabricated via simple thermal treatment method // *Crystals*. 2021. Vol. 11 (2):115. URL: <https://doi.org/10.3390/cryst11020115>.
2. Ibrevva Ts., Dimitrov Ts., Titorenkova R., Markovska I., Tacheva E., Petrov O. Synthesis and characterization of willemite ceramic pigments in the system $x\text{CoO} \cdot (2-x)\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ // *Bulg Chem Commun*. 2018. Special Issue F. Vol. 50. P. 31–37.
3. Zaid M. H. M., Matori K. A., Ab Aziz S. H., Kamari H. M., Fen Y. W., Yaakob Y. et al. Effect of heat treatment temperature to the crystal growth and optical performance of Mn_3O_4 doped $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ based glass-ceramics // *Results in Physics*. 2019. Vol. 15 (102569). URL: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102569>.
4. Bharti D. K., Verma K., Srivastava A. K., Gupta M. K. The effect of Co-doping on dielectric properties and bandgap of zinc silicate nanowires // *J Appl Phys*. 2020. Vol. 127 (8). P. 085104-1–085104-6.
5. Dai P., Sun Y.-Q., Bao Z.-W., Zhu J., Wu M.-Z. Optical and adsorption properties of mesoporous $\text{SiO}_2/\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ hollow nanospheres // *Micro & Nano Letters*. 2017. Vol. 12 (4). P. 248–251.
6. Rivera-Enrriquez C. E., Fernández-Osorio A., Chávez-Fernández J. Luminescence properties of α - and β - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ nanoparticles prepared by a co-precipitation method // *J Alloys Compd*. 2016. Vol. 688. P. 775–782.
7. Samigullina R. F., Krasnenko T. I. Thermal analysis and mechanism of formation of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ phosphor under heating of synthetic hemimorphite // *Mater Res Bull*. 2020. Vol. 129 (110890). URL: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110890>.
8. Samigullina R. F., Ivanova I. V., Zaitseva N. A., Krasnenko T. I. Solid-state synthesis of the $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ phosphor: Sequence of phase formation, localization and charge state of Mn ions in the intermediate and final reaction products // *Optical Materials*. 2022. Vol. 132 (112788). URL: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112788>.
9. Auwalu I. A., Halimah M. K., Zaidan A. W., Chan K. T., Abdullahi U. Structural and thermal diffusivity of Sm^{3+} doped willemite glass ceramics system from waste materials // *Solid State Phenomena*. 2017. Vol. 268. P. 117–123.
10. Zulumyan N., Isahakyan A., Beglaryan H., Melikyan S. The Influence of NaOH on the synthesis of calcium silicates // *JIOPM*. 2017. Vol. 27 (5). P. 1323–1332.
11. Zulumyan N., Isahakyan A., Beglaryan H., Melikyan S., Terzyan A. The development of a new route to the synthesis of strontium orthosilicate // *J Therm Anal Calorim*. 2019. Vol. 137 (4). P. 1471–1481.
12. Beglaryan H. A., Melikyan S. A., Zulumyan N. H., Terzyan A. M., Isahakyan A. R. Influence of colloid synthesis techniques on barium silicates formation using silica hydrogel derived from serpentine minerals // *J Mol Liq*. 2019. Vol. 291. URL: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111263>.
13. Зулумян Н. О., Исаакян А. Р., Овсепян Т. А., Казанчян А. М., Терзян А. М. Способ комплексной обработки серпентинитов. Патент РФ 2407704 С2. 2010.
14. Исаакян А. Р., Бегларян А. А., Пирумян П. А., Папахчян Л. Р., Зулумян Н. О. ИК-спектроскопическое исследование аморфных диоксидов кремния // *Журнал физической химии*. 2010. Т. 84, № 12. С. 1–4.
15. Зулумян Н. О., Исаакян А. Р., Пирумян П. А., Бегларян А. А. Структурные особенности аморфных диоксидов кремния // *Журнал физической химии*. 2010. Т. 84, № 4. С. 791–793.

References

1. Jaafar S. H., Zaid M. H. M., Matori K. A., Aziz S. H. A., Mohamed Kamari H., Honda S. et al. Influence of calcination temperature on crystal growth and optical characteristics of Eu^{3+} doped $\text{ZnO}/\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ composites fabricated via simple thermal treatment method. *Crystals*, 2021, vol. 11, no. 2, 115. Available at: <https://doi.org/10.3390/cryst11020115>.
2. Ibrevva Ts., Dimitrov Ts., Titorenkova R., Markovska I., Tacheva E., Petrov O. Synthesis and characterization of willemite ceramic pigments in the system $x\text{CoO} \cdot (2-x)\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$. *Bulg Chem Commun*, 2018, Special Issue F, vol. 50, pp. 31–37.
3. Zaid M. H. M., Matori K. A., Ab Aziz S. H., Kamari H. M., Fen Y. W., Yaakob Y. et al. Effect of heat treatment temperature to the crystal growth and optical performance of Mn_3O_4 doped $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ based glass-ceramics. *Results in Physics*, 2019, vol. 15, 102569. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102569>.
4. Bharti D. K., Verma K., Srivastava A. K., Gupta M. K. The effect of Co-doping on dielectric properties and bandgap of zinc silicate nanowires. *J Appl Phys*, 2020, vol. 127, no. 8, pp. 085104-1–085104-6.
5. Dai P., Sun Y.-Q., Bao Z.-W., Zhu J., Wu M.-Z. Optical and adsorption properties of mesoporous $\text{SiO}_2/\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ hollow nanospheres. *Micro & Nano Letters*, 2017, vol. 12, no. 4, pp. 248–251.
6. Rivera-Enrriquez C. E., Fernández-Osorio A., Chávez-Fernández J. Luminescence properties of α - and β - $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ nanoparticles prepared by a co-precipitation method. *J Alloys Compd*, 2016, vol. 688, pp. 775–782.
7. Samigullina R. F., Krasnenko T. I. Thermal analysis and mechanism of formation of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ phosphor under heating of synthetic hemimorphite. *Mater Res Bull*, 2020, vol. 129, 110890. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110890>.
8. Samigullina R. F., Ivanova I. V., Zaitseva N. A., Krasnenko T. I. Solid-state synthesis of the $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ phosphor: Sequence of phase formation, localization and charge state of Mn ions in the intermediate and final reaction products. *Optical Materials*, 2022, vol. 132, 112788. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112788>.
9. Auwalu I. A., Halimah M. K., Zaidan A. W., Chan K. T., Abdullahi U. Structural and thermal diffusivity of Sm^{3+} doped willemite glass ceramics system from waste materials. *Solid State Phenomena*, 2017, vol. 268, pp. 117–123.
10. Zulumyan N., Isahakyan A., Beglaryan H., Melikyan S. The Influence of NaOH on the synthesis of calcium silicates. *JIOPM*, 2017, vol. 27, no. 5, pp. 1323–1332.

11. Zulumyan N., Isahakyan A., Beglaryan H., Melikyan S., Terzyan A. The development of a new route to the synthesis of strontium orthosilicate. *J Therm Anal Calorim*, 2019, vol. 137, no. 4, pp.1471–1481.
12. Beglaryan H. A., Melikyan S. A., Zulumyan N. H., Terzyan A. M., Isahakyan A. R. Influence of colloid synthesis techniques on barium silicates formation using silica hydrogel derived from serpentine minerals. *J Mol Liq*, 2019, vol. 291. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111263>.
13. Zulumyan N. O., Isaakyan A. R., Ovsepyan T. A., Kazanchyan A. M., Terzyan A. M. Sposob kompleksnoy obrabotki serpentinitov [Sposob kompleksnoy obrabotki serpentinitov] (A complex method of serpentinites treatment). Patent RF 2407704 C2. 2010. (In Russ.).
14. Isahakyan A. R., Beglaryan H. A., Pirumyan P. A., Papakhchyan L. R., Zulumyan N. H. An IR spectroscopic study of amorphous silicas. *Russ. J. Phys, Chem. A*, 2011, vol. 85, no 1, pp. 72–75.
15. Zulumyan N. O., Isaakyan A. R., Pirumyan P. A., Beglaryan A. A. The structural characteristics of amorphous silicas. *Russ. J. Phys, Chem. A*, 2010, vol. 84, no. 4, pp. 700–702.

Информация об авторах

А. А. Бегларян — кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник;
А. Р. Исаакян — кандидат технических наук, ведущий специалист;
А. М. Терзян — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
Н. О. Зулумян — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией.

Information about the authors

H. A. Beglaryan — PhD (Chemistry), Senior Lecturer, Senior Researcher;
A. R. Isahakyan — PhD (Engineering), Leading Specialist;
A. M. Terzyan — PhD (Engineering), Senior Researcher;
N. H. Zulumyan — Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of Laboratory.

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 544.723.212
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.004

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА ИЗ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПОЗИТА ОКСИД МАРГАНЦА (IV) / МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫЙ ГРАФИТ

**Анастасия Анатольевна Белозерова¹, Надежда Викторовна Печищева²,
Ирина Алексеевна Холманских³, Константин Юрьевич Шуняев⁴**

^{1, 2, 3, 4}*Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия*

¹*aa_belozerova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6471-2176>*

²*pechischeva@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7281-1342>*

³*i.a.kholmanskikh@mail.ru*

⁴*k_shun@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1530-5988>*

Аннотация

Изучены сорбционные свойства композита оксид марганца (IV) / механоактивированный графит по отношению к вольфраму и молибдену. Исследовано влияние pH раствора в диапазоне от 1 до 12, массы сорбента, времени сорбции на степень извлечения вольфрама и молибдена. Показано, что процесс сорбции вольфрама и молибдена на композите описывается моделью Дубинина — Радужкевича.

Ключевые слова:

вольфрам, молибден, композит, оксид марганца (IV), механоактивированный графит

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук № 122013100200–2 с использованием оборудования ЦКП «Урал–М».

Для цитирования:

Сорбционное извлечение молибдена и вольфрама из растворов с использованием композита оксид марганца (IV) / механоактивированный графит / А. А. Белозерова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 28–32. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.004

Original article

SORPTION EXTRACTION OF MOLYBDENUM AND TUNGSTEN FROM SOLUTIONS USING MANGANESE (IV) OXIDE / MECHANO-ACTIVATED GRAPHITE COMPOSITE

Anastasia A. Belozerova¹, Nadezhda V. Pechishcheva², Irina A. Kholmanskikh³, Konstantin Y. Shunyaev⁴

^{1, 2, 3, 4}*Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*

¹*aa_belozerova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6471-2176>*

²*pechischeva@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-7281-1342>*

³*i.a.kholmanskikh@mail.ru*

⁴*k_shun@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1530-5988>*

Abstract

The sorption properties of the manganese (IV) oxide/mechanically activated graphite composite with respect to tungsten and molybdenum have been studied. The effect of solution pH in the range from 1 to 12, sorbent mass, sorption time on the degree of extraction of tungsten and molybdenum was studied. It is shown that the process of sorption of tungsten and molybdenum on the composite is described by the Dubinin-Radushkevich model.

Keywords:

tungsten, molybdenum, composite, manganese (IV) oxide, mechanically activated graphite

Acknowledgments:

the article was prepared with the support of the federal budget topic of the state assignment for Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences No 122013100200–2 using the equipment of the URAL-M Center of collective usage.

For citation:

Sorption extraction of molybdenum and tungsten from solutions using manganese (IV) oxide / mechano-activated graphite composite / A. A. Belozerova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 28–32. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.004

Введение

Молибден и вольфрам вследствие близости их химических свойств часто сопутствуют друг другу в рудных месторождениях и вторичных сырьевых источниках, и их разделение является сложной задачей.

В настоящее время гидратированные оксиды и гидроксиды металлов, например гидратированные оксиды титана, циркония, олова, железа и др., широко используются для сорбции ионов металлов

из растворов, поскольку они просты в применении и эффективны. Одним из таких сорбентов является оксид марганца (IV) (MnO_2) и материалы на его основе [1]. Известно, что MnO_2 способен сорбировать вольфрам и молибден. В работе [2] показана и теоретически обоснована возможность сорбционного разделения вольфрама и молибдена на MnO_2 .

Простым методом синтеза MnO_2 является химическое окисление, где в качестве окислителя выступает $KMnO_4$, а в качестве восстановителя используют различные соединения, в том числе активированный уголь [3] или графен [4]. В работе [5] в качестве восстановителя использовали спектрально чистый механоактивированный графит, в результате чего был получен композит MnO_2/C (С — механоактивированный графит). Поскольку в его состав входит MnO_2 , можно предположить, что синтезированный композит обладает сорбционной активностью по отношению к вольфраму и молибдену. Сорбционные свойства композита MnO_2/C по отношению к вольфраму и молибдену ранее не исследовали.

Целью данной работы являлась оценка сорбционной способности композита MnO_2/C по отношению к вольфраму и молибдену.

Результаты

Синтез композита MnO_2/C проводили по методике, описанной в работе [5]. Измельчение графита проводили с помощью высокоэнергетической планетарной мельницы Pulverisette 7 (Fritsch) в течение 120 мин до получения порошка со средним размером кристаллитов ~ 10 нм. Затем в ультразвуковой ванне (ПСБ–2835–05, ООО «ПСБ–ГЛАС») в течение 100 мин проводили ультразвуковую обработку смеси раствора $KMnO_4$ и порошка графита. Полученный раствор с осадком фильтровали. Сорбент высушивали при $105^\circ C$ в течение 3 ч. Состав композита MnO_2/C , по данным рентгенофазового анализа, 35:65 мас. %).

Модельные растворы были получены путем соответствующего разбавления растворов, приготовленных из $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (ч. д. а., ГОСТ 18289–78) и $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (ч., ГОСТ 3765–78) с концентрацией вольфрама и молибдена 1000 мг/дм^3 . Значение pH устанавливали при помощи иономера И160–МИ (ООО «Измерительная техника») посредством добавления растворов 0,1 и 1 М HCl (о. с. ч., ООО «СИГМА–ТЕК») и 0,1 и 1 М NaOH (ч. д. а., ООО «УфаХимПроект»). Для приготовления всех растворов использовали воду особой чистоты, очищенную на установке УПВА–5 (ПФ «ЛИВАМ»).

Изучение влияния кислотности раствора, массы сорбента, времени сорбции на степень извлечения вольфрама и молибдена из модельного раствора объемом 25 см^3 проводили при температуре $25^\circ C$.

Навеску сорбента массой 0,2 г помещали в модельный раствор, содержащий вольфрам или молибден, с концентрацией 10 мг/дм^3 , объем раствора составлял 25 см^3 . Сорбцию проводили в течение 30 мин при температуре $25^\circ C$ в статическом режиме. Отделяли сорбент от анализируемого раствора центрифугированием в течение 15 мин при $8000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Содержание вольфрама и молибдена в растворах до и после сорбции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП–АЭС) на спектрометре SpectroBlue (SPECTRO Analytical Instruments). Рабочие параметры спектрометра: поток плазмообразующего аргона $13,0 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$, вспомогательный поток аргона $0,80 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$, поток аргона через распылитель $0,80 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$, мощность плазмы 1200 Вт, регистрация спектра по высоте пика, скорость подачи раствора $30 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, время продувки 30 сек. Спектральная линия: W II 239,709, Mo II 202,95 нм. Растворы для калибровки спектрометра готовили разбавлением аттестованных стандартных образцов растворов ионов вольфрама и молибдена с концентрацией $1,0 \text{ мг/см}^3$ (ГСО 6066–2003 и ГСО 8086–94).

Степень сорбции (R) рассчитывали как отношение разницы между исходным (C_0 , мг/дм^3) и равновесным (C_e , мг/дм^3) содержанием сорбируемых ионов в растворе к исходному содержанию:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \% \quad (1)$$

Емкость сорбента (a_e , ммоль/г или мг/г) вычисляли по формуле:

$$a_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

Влияние pH на количество вольфрама и молибдена, сорбированного из раствора с использованием композита MnO_2/C , изучали в диапазоне pH 1–12 (рис. 1). Установлено, что наибольшая степень сорбции молибдена и вольфрама на композите MnO_2/C достигается в кислой среде при pH = 1 и составляет более 98 %.

В диапазоне рН от 2 до 3 степень сорбции для молибдена и вольфрама падает. Затем при рН = 4 в случае вольфрама увеличивается, а для молибдена при рН = 5, в диапазоне рН 6–12 изменяется незначительно. Наибольшая разница степени извлечения вольфрама и молибдена наблюдается при рН = 4.

Изучили влияние массы сорбента на степень извлечения вольфрама и молибдена из раствора с использованием композита MnO_2/C (рис. 2). Из рис. 2 видно, что с увеличением массы сорбента от 0,15 г до 0,25 г степень сорбции увеличивается незначительно (не более 0,5 %). Для дальнейших исследований выбрана навеска сорбента массой 0,15 г.

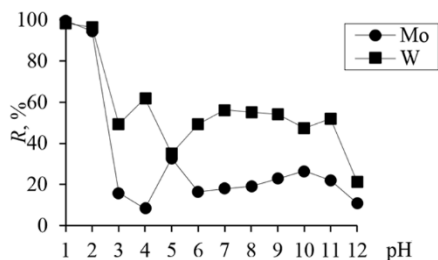


Рис. 1. Зависимость степени сорбции вольфрама и молибдена на композите MnO_2/C от рН раствора $V = 25 \text{ см}^3$, $C_{Mo/W} = 10 \text{ мг/дм}^3$, $t = 30 \text{ мин}$

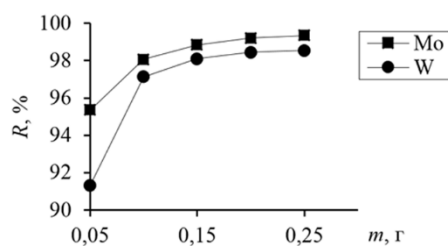


Рис. 2. Зависимость степени сорбции вольфрама и молибдена на композите MnO_2/C от массы сорбента, рН = 1, $V = 25 \text{ см}^3$, $C_{Mo/W} = 10 \text{ мг/дм}^3$, $t = 30 \text{ мин}$

Было изучено влияние времени контакта на извлечение вольфрама и молибдена на композите MnO_2/C . Сорбцию проводили в течение 5, 10, 30, 60, 120 мин при рН = 1, массе сорбента 0,15 г в статических условиях. Результаты представлены на рис. 3. Установлено, что MnO_2/C сорбирует основное количество вольфрама и молибдена за 60 мин, далее концентрация уменьшается незначительно.

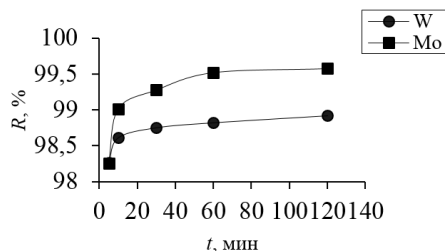


Рис. 3. Зависимость степени сорбции вольфрама и молибдена на композите MnO_2/C от времени сорбции, рН = 1, $m_{\text{сорбента}} = 0,15 \text{ г}$, $V = 25 \text{ см}^3$, $t = 30 \text{ мин}$

Анализ экспериментальных изотерм сорбции вольфрама и молибдена на композите MnO_2/C при рН = 1, массе сорбента 0,15 г и температуре 25 °С проводили по уравнениям адсорбции Ленгмюра (3) и Фрейндлиха (4), Дубинина — Радужкевича (5–6):

$$\frac{C_e}{a_e} = \frac{1}{K_L a_{\max}} + \frac{C_e}{a_{\max}}; \quad (3)$$

$$\ln a_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e; \quad (4)$$

$$a_e = a_{\max} \exp(-k\varepsilon^2); \quad (5)$$

$$\varepsilon = R_0 T \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right), \quad (6)$$

где C_e и a_e — концентрация вольфрама и молибдена в растворе (ммоль/дм³) и количество сорбированного вещества (ммоль/г) в момент достижения сорбционного равновесия соответственно; a_{\max} — максимальная сорбционная емкость (ммоль/г); K_L — константа Ленгмюра; K_F и $1/n$ — константы изотермы Фрейндлиха, ε — потенциал адсорбции, отражающий изменение свободной энергии для перемещения молекулы из раствора к адсорбируемой области, (кДж/моль); k — константа, связанная с энергией адсорбции (моль²/кДж²).

Модель изотермы Ленгмюра основана на том, что на поверхности сорбентов образуется мономолекулярный сорбционный слой, и все сорбционные центры обладают равной энергией и энтальпией сорбции. Модель Фрейндлиха используется для описания сорбции на гетерогенной поверхности. Так как сорбционные центры по этой модели характеризуются различными величинами энергии, то в первую очередь происходит заполнение активных сорбционных центров с максимальной энергией [6].

Рассчитанные значения адсорбционных параметров моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина — Радушкевича

Модель	Параметр модели	W	Mo
Ленгмюра	$K_L \cdot 10^{-3}$, дм ³ /ммоль	11.03	4.98
	a_{\max} , ммоль/г	0.45	0.48
	R^2	0.13	0.21
Фрейндлиха	K_F , (ммоль/г)·(дм ³ /ммоль) ^{1/n}	3.65	1.62
	1/n	1.02	0.77
	R^2	0.90	0.80
Дубинина — Радушкевича	k , моль ² /кДж ²	0,015	0,020
	E , кДж/моль	5.8	5.0
	a_{\max} , ммоль/г	0.12	3.07
	R^2	0.97	0.98

Из таблицы видно, что для описания процесса сорбции вольфрама и молибдена на композите MnO₂/C лучше всего подходит модель Дубинина — Радушкевича (наибольший R^2). Моделей Ленгмюра не подходит для описания данного процесса (наименьшее значение R^2), поэтому согласно теории на поверхности сорбента находится мало активных адсорбционных центров с одинаковой энергией. Модель Дубинина — Радушкевича может быть использована для расчета средней свободной энергии адсорбции:

$$E = (-2k)^{-0.5}. \quad (7)$$

По численному значению величины E в уравнении изотермы Дубинина — Радушкевича можно судить о природе сил взаимодействия между вольфрамом, молибденом и активными центрами на поверхности сорбента и определить, является ли закрепление ионов вольфрама и молибдена физическим процессом или же оно имеет химический характер. Считается, что в случае, если $8 < E < 16$ кДж/моль, то адсорбционный процесс протекает по ионообменному механизму, а при $E < 8$ кДж/моль процесс адсорбции носит физический характер [6]. Рассчитанное значение E для вольфрама и молибдена составляет 5,8 и 5,0 кДж/моль соответственно, что свидетельствует о физической природе взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Максимальная сорбционная емкость составила 0,18 и 0,29 мг/г для вольфрама и молибдена соответственно, что гораздо меньше, чем максимальная сорбционная емкость бинарного оксидного сорбента Fe-Mn, которая для вольфрама и молибдена составляет 65,42 [7] и 27,69 мг/г [7] соответственно.

Выводы

Изучены сорбционные свойства композита оксид марганца (IV) / механоактивированный графит по отношению к вольфраму и молибдену. Установлено, что наибольшая степень извлечения молибдена и вольфрама на композите оксид марганца (IV)/C достигается в кислой среде при pH = 1. Наибольшая разница степени извлечения вольфрама и молибдена наблюдается при pH = 4. Процесс сорбции вольфрама и молибдена на композите описывается моделью Дубинина — Радушкевича. Максимальная сорбционная емкость композита составила 0,18 и 0,29 мг/г для вольфрама и молибдена соответственно.

Список источников

- Husnain S. M., Asim U., Yaqub A., Shahzad F., Abbas N. Recent trends of MnO₂-derived adsorbents for water treatment: a review // New J. Chem. 2020. No. 16. P. 1–67.
- Song Y., Chen X., Zhao Z., Zhang J., He L. Theoretical Basis for the Separation of W and Mo with Manganese Dioxide: A Speciation-Based Approach // Metall. Mater. Trans B. 2016. V. 47B. P. 675–685.
- Mopoung S., Amornsakchai P., Mopoung R., Thianngam P. Potassium permanganate loaded activated carbon production from pineapple leaf at low pyrolysis temperature for water hardness removal // Chem. Asian J. 2019. V. 12. No. 1. P. 126–136.
- Ji C., Ren H., Yang S. Control of manganese dioxide crystallographic structure in the redox reaction between graphene and permanganate ions and their electrochemical performance // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 21978–21987.

5. Печищева Н. В., Эстемирова С. Х., Кожина Г. А., Шуняев К. Ю., Скрыльник М. Ю. Sonoхимический синтез нанокompозитов MnO_2/C // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 44, № 11. С. 49–54.
6. Ayawei N., Ebelegi A. N., Wankasi D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms // J. Chem. 2017. ID 3039817.
7. Song Y., He L., Chen X., Zhao Zh. Removal of tungsten from molybdate solution by Fe–Mn binary oxide adsorbent // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2017. V. 27. P. 2492–2502.

References

1. Husnain S. M., Asim U., Yaqub A., Shahzad F., Abbas N. Recent trends of MnO_2 -derived adsorbents for water treatment: a review. *New J. Chem.*, 2020, no. 16, pp. 1–67.
2. Song Y., Chen X., Zhao Z, Zhang J., He L. Theoretical Basis for the Separation of W and Mo with Manganese Dioxide: A Speciation-Based Approach. *Metall. Mater. Trans B*, 2016, vol. 47B, pp. 675–685.
3. Mopoung S., Amornsakchai P., Mopoung R., Thiangam P. Potassium permanganate loaded activated carbon production from pineapple leaf at low pyrolysis temperature for water hardness removal. *Chem. Asian J.*, 2019, vol. 12, no. 1, pp. 126–136.
4. Ji C., Ren H., Yang S. Control of manganese dioxide crystallographic structure in the redox reaction between graphene and permanganate ions and their electrochemical performance. *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, pp. 21978–21987.
5. Pechishcheva N. V., Estemirova S. Kh., Kozhina G. A., Shunyaev K. Yu., Skrylnik M. Yu. Sonoхимический синтез нанокompозитов MnO_2/C [Sonochemical synthesis of MnO_2/C nanocomposites]. *Butlerovskie soobsheniya* [Butlerov communications], 2015, vol. 44, no 11, pp. 49–54. (In Russ.).
6. Ayawei N., Ebelegi A. N., Wankasi D. Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *J. Chem.*, 2017, ID 3039817.
7. Song Y., He L., Chen X., Zhao Zh. Removal of tungsten from molybdate solution by Fe–Mn binary oxide adsorbent. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2017, vol. 27, pp. 2492–2502.

Информация об авторах

А. А. Белозерова — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
Н. В. Печищева — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;
И. А. Холманских — инженер, магистр второго года обучения;
К. Ю. Шуняев — доктор химических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

A. A. Belozerova — PhD (Chemistry) Senior Researcher;
N. V. Pechishcheva — PhD (Chemistry), Leading Researcher;
I. A. Kholmanskiikh — Engineer, Student;
K. Yu. Shunyaev — Dr. Sc. (Chemistry), Principal Researcher.

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 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.005

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ АГРЕГИРОВАНИЯ И ДЕЗАГРЕГИРОВАНИЯ ЧАСТИЦ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ЦИРКОНИЯ

**Павел Григорьевич Бережко¹, Ольга Юрьевна Забродина², Максим Владимирович Царев³,
Валерий Вадимович Мокрушин⁴, Ирина Алексеевна Царева⁵, Антон Евгеньевич Канунов⁶,
Ильдар Фаритович Кашафдинов⁷, Кирилл Владимирович Коршунов⁸, Алексей Эдвинович Ивашов⁹,
Светлана Александровна Пичугина¹⁰**

^{1–10}Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский
институт экспериментальной физики, Саров, Россия

Автор, ответственный за переписку: Максим Владимирович Царев, tsarev@dep19.vniief.ru

Аннотация

При длительном хранении влажного высокодисперсного порошка металлического циркония в определенных условиях может протекать процесс агрегирования частиц, который приводит к переходу порошка в твердый комковидный материал, не обладающий сыпучестью, что существенно ограничивает его применение. Цель настоящей работы состояла в установлении вероятных причин, приводящих к агрегированию частиц порошков циркония при длительном хранении, и оценке возможности перевода комковидного материала в исходное порошкообразное состояние с сохранением его основных физико-химических свойств. Установлено, что наиболее вероятной причиной агрегирования частиц является способность атомов циркония, находящихся в поверхностных слоях металла, участвовать в образовании оксо-мостиковых связей в условиях кислой среды. На примере комковидного материала, образовавшегося при хранении металлического порошка натриетермического циркония марки ПЦрН-А, опробован способ дезагрегации частиц путем обработки раствором гидроксида натрия, который позволяет необратимо перевести комковидный материал в устойчивое порошкообразное состояние, характерное для кондиционного порошка. Механизм щелочной обработки заключается в необратимом разрыве оксо-мостиковых связей в материале, и образовании на поверхности частиц циркония гидроксильных групп, что сопровождается разрушением агрегатов и их распадом на индивидуальные частицы. Показано, что обработка раствором гидроксида натрия различной концентрации не приводит к значимому изменению химического состава поверхностных слоев частиц, и позволяет сохранить основные физико-химические характеристики порошка циркония. Образцы порошка циркония исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа. Определено содержание общего и активного циркония, значение удельной поверхности порошков. Оценена их чувствительность к трению и электрической искре.

Ключевые слова:

порошок циркония, длительное хранение, агрегирование частиц, комковидный материал, способ дезагрегирования частиц, чувствительность к внешним воздействиям

Для цитирования:

Изучение процессов агрегирования и дезагрегирования частиц высокодисперсного порошка циркония / П. Г. Бережко [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 33–40. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.005.

Original article

STUDY OF AGGREGATION AND DISAGGREGATION PROCESSES OF HIGHLY DISPERSED ZIRCONIUM POWDER PARTICLES

**Pavel G. Berezhko¹, Olga Yu. Zabrodina², Maxim V. Tsarev³, Valeriy V. Mokrushin⁴, Irina A. Tsareva⁵,
Anunov E. Kanunov⁶, Ildar F. Kashafdinov⁷, Kirill V. Korshunov⁸, Aleksey I. Ivashov⁹, Svetlana A. Pichugina¹⁰**

^{1–10}FSUE "RFNC — VNIIEF", Sarov, Russia

Corresponding author: Maxim V. Tsarev, tsarev@dep19.vniief.ru

Abstract

During long-term storage of wet fine zirconium metal powder under certain conditions the process of particles aggregation may start, which leads to powder transformation into a solid lumpy material, which significantly limits its application range. The purpose of this work was to establish the probable causes leading to the aggregation of zirconium powder particles during long-term storage, and to assess the possibility of transferring the lumpy material to its initial powdery state while preserving its basic physical and chemical properties. Particles aggregation most likely happens due to participation of zirconium atoms of the metal layers in formation of oxo-bridging bonds in acidic medium. Lumpy material formed in the process of storage of sodium-thermal zirconium metal powder (PZrN-A) was used as an example for testing the method of particles disaggregation by means of sodium hydroxide solution treatment, which makes it possible to transform the lumpy material into a stable powdery state typical for standard powder. The mechanism of alkaline treatment consists in the irreversible rupture of oxo-bridging bonds

in the material, and the formation of hydroxyl groups on the surface of zirconium particles, which is accompanied by the destruction of aggregates and their disintegration into individual particles. Treatment with sodium hydroxide solution of different concentration demonstrates no significant changes in chemical composition of particles surface layers and makes it possible to maintain the main physical and chemical characteristics of zirconium powder. Samples of zirconium powder were studied by scanning electron microscopy, X-ray spectral microanalysis. The content of total and active zirconium, the value of the specific surface area of the powders was determined. Their sensitivity to friction and electric spark is evaluated.

Keywords:

zirconium powder, long-term storage, particles aggregation, lumpy material, particles disaggregation method, sensitivity to external effects

For citation:

Study of aggregation and disaggregation processes of highly dispersed zirconium powder particles / P. G. Berezhko [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 33–40. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.005

Введение

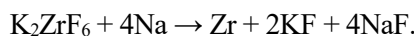
Хорошо известно, что сухие высокодисперсные порошки металлического циркония легко воспламеняются на воздухе, поэтому их хранение и перевозка осуществляются во влажном состоянии. В то же время, при длительном хранении влажного натриетермического порошка циркония, в определенных условиях может протекать процесс агрегирования частиц, который приводит к переходу порошка в твердый комковидный материал, не обладающий сыпучестью, что ограничивает его применение.

Цель настоящей работы состояла в установлении вероятных причин, приводящих к агрегированию частиц порошков циркония при длительном хранении, и оценке возможности перевода комковидного материала в исходное порошкообразное состояние с сохранением его основных физико-химических свойств.

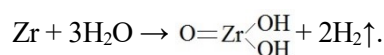
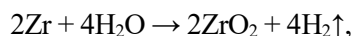
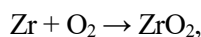
Теоретическая часть

Для установления вероятных причин, приводящих к агрегированию частиц порошков циркония при длительном хранении, был проведен анализ технологического процесса получения натриетермического порошка [1–5], а также известных данных о химических свойствах циркония и его соединений.

В основе схемы получения порошка натриетермического циркония (см., например, [5, 6]) лежит реакция гексафторцирконата калия с металлическим натрием:



Выделяющегося при реакции тепла недостаточно, поэтому восстановление проводят с внешним подогревом до (700–800) °С. С целью получения при этой температуре солевых продуктов реакции в жидком состоянии, предварительно смешивают гексафторцирконат калия с эквимолярной смесью NaCl + KCl в массовом соотношении 3 : 1 [6]. После окончания стадии восстановления циркония охлажденную реакционную массу (плав) подвергают дроблению и измельчению, а затем порошок металла отмывают от солей — продуктов реакции, сначала водой, а затем разбавленной соляной кислотой [5, 6]. Далее с целью удаления остатков кислоты порошок снова промывают водой до нейтральной реакции среды. Согласно [1], порошок натриетермического циркония обладает высокой дисперсностью — размер частиц мелкой фракции составляет (0,1–0,2) мкм. Поверхность частиц порошка рыхлая и шероховатая, а поверхностный оксидный слой частиц состоит из диоксида и гидроксида циркония [1]. Принято считать, что поверхностная пленка на частицах формируется на конечной стадии получения порошка, например, при его промывке водой на воздухе, в основном, по реакциям:



Таким образом, поверхностный оксидный слой содержит атомы циркония (IV), которые образуют химические связи $\text{>Zr}=\text{O}$, $\text{>Zr}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$, $\text{>Zr}-\text{OH}$.

Характерными свойствами водных растворов соединений циркония являются [7–12]: 1) интенсивный гидролиз соединений циркония при взаимодействии с водой; 2) образование полимерных ионов циркония

за счет водородных связей между гидроксильными группами, присоединенными, например, к двум соседним атомам (ионам) циркония; 3) образование так называемых комплексных ионов, в которых в качестве центральных атомов выступают атомы (ионы) циркония.

Типичным примером полимерных ионов циркония, существующих в растворах оксихлорида циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, являются полимерные, тетрамерные катионы состава $[Zr_4(OH)_8 \cdot (H_2O)_{16}]^{8+}$ [9–12]. В них атомы металла связаны между собой парами гидроксильных мостиков с помощью водородных связей. В твердом оксихлориде циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ также содержатся устойчивые катионы с четырьмя атомами (ионами) циркония, связанными парами гидроксильных мостиков [9–12]. Приведенный пример показывает решающее значение гидроксильных групп в образовании устойчивых полимерных ионов циркония в растворах его соединений и в его твердых соединениях.

Анализируя приведенную информацию, можно предположить, что наиболее вероятной причиной, приводящей к агрегированию частиц порошка циркония при длительном хранении, является наличие водородных связей между гидроксильными группами, принадлежащими атомам циркония, находящимся на поверхности соседних частиц металла. В случае, например, неполного удаления кислоты на стадии промывки полученного порошка водой и наличия кислой среды во влажной массе материала в процессе его хранения это может приводить к образованию оксо-мостиковых связей >Zr-O-Zr< между указанными атомами циркония за счет протекания реакции дегидратации (рис. 1). Данный процесс, происходящий при длительном хранении материала во влажной среде с водородным показателем $pH < 7,0$, может сопровождаться «сшиванием» индивидуальных частиц металла в трехмерные, крупные и плотные агрегаты — так называемые «комки», что в конечном счете может существенно ограничить его применение. При этом водородные связи между гидроксильными группами, принадлежащими атомам циркония двух соседних частиц порошка, также, вероятно, могут вносить свой вклад в «сшивание» индивидуальных частиц в трехмерные агрегаты.

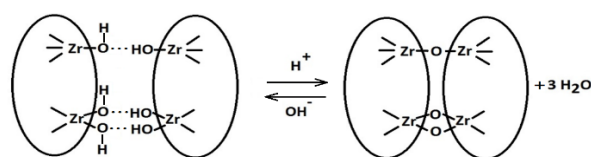


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая образование и разрушение оксо-мостиковых связей между поверхностными атомами циркония

Принимая данную гипотезу о причине, приводящей к агрегированию частиц при длительном хранении, можно предположить, что попытка перевода комковидного материала в сыпучий порошок путем механического воздействия, вероятно, не позволит добиться устойчивого эффекта, и при дальнейшем хранении порошок снова будет возвращаться в комковидное состояние. Необратимый перевод возможен только в случае необратимого разрыва оксо-мостиковых связей между гидроксильными группами поверхностных атомов металла соседних частиц порошка. Разрыв этих связей можно осуществить путем обработки комковидного материала раствором щелочи (рис. 1), учитывая при этом, что металлический цирконий со щелочью не взаимодействует [7, 8]. При этом последующая нейтрализация кислоты исключит возможность повторного агрегирования частиц при дальнейшем хранении, поскольку в отсутствие кислой среды образование оксо-мостиковых связей по схеме на рис. 1 становится невозможным.

Результаты

С целью проверки сделанных предположений был исследован комковидный материал, образовавшийся при хранении влажного порошка натриетермического циркония марки ПЦрН-А в запаянных полиэтиленовых пакетах в течение более 15 лет. При этом основное внимание уделялось установлению возможности необратимого перевода комковидного материала в сыпучий порошок путем обработки раствором щелочи и сравнению характеристик полученного и кондиционного порошков. Для этого значения некоторых параметров комковидного материала сравнивали со значениями его параметров после обработки раствором гидроксида натрия (NaOH) различных концентраций, после ультразвуковой обработки (УЗО) или механического перемешивания водной суспензии, а также с параметрами, соответствующими кондиционному порошку марки ПЦрН-А.

Для отбора проб исходного материала твердую комковидную массу в запаянном полиэтиленовом пакете разминали небольшими усилиями «от руки» до пастообразного состояния, после чего вскрывали пакет и извлекали необходимое количество материала. После добавления к отобранной пробе дистиллированной воды в соотношении 5 : 1 и ручного перемешивания с помощью лопатки наблюдали образование однородной суспензии, осаждающийся из которой плотный твердый осадок с трудом поддавался отбору.

Для проведения щелочной обработки исследуемого материала и изучения влияния концентрации щелочи на свойства обработанных проб навески исходного комковидного материала массой 3,0 г помещали в круглодонные колбы и при постоянном перемешивании к каждой из них добавляли по 20 мл раствора NaOH различной концентрации: 0,01; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 и 1,0 М. Для сравнения в «глухом» опыте к такой же навеске циркония добавляли 20 мл дистиллированной воды. Образовавшиеся суспензии перемешивали с помощью мешалки со скоростью 200 об./мин в течение 30–60 мин при $T = (20–25) ^\circ\text{C}$. По истечении указанного времени суспензии помещали на мембранные фильтры с диаметром пор 0,1 мкм и отмывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH среды, определяемого бумажным индикатором. Полученные остатки высушивали при $T = (65–70) ^\circ\text{C}$ в течение 15 ч. Параллельно для сравнения достигаемого эффекта проводили УЗО образцов комковидного материала. Для этого водную суспензию с навеской исходного материала, помещенную в полиэтиленовый пакет, обрабатывали ультразвуком с частотой 18 кГц в течение 0,5 ч, после чего образцы высушивали в вышеуказанном режиме.

Также образцы были заложены на длительное опытное хранение в слое воды.

Внешний вид частиц порошка, рельеф их поверхности, а также элементный химический состав поверхностных и приповерхностных слоев частиц исследовали с помощью методов электронной микроскопии (ЭМ) и рентгеновского спектрального микроанализа (РСМА). Элементный анализ проводили при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе первичного электронного пучка 1,2 нА; остаточное давление в камере не превышало $\approx 1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Анализ всех образцов проводили в одинаковых условиях по энергиям первичного пучка и при сканировании фрагментов материалов на одинаковых масштабах рассмотрения (площадь поверхности фрагментов анализа составляла 597×515 мкм²).

Определение общего и активного циркония проводили гравиметрическим методом после изотермической выдержки пробы при $T = (800–850) ^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Массовую долю циркония $\omega(\text{Zr}_{\text{общ}})$, мас. % вычисляли по формуле:

$$\omega(\text{Zr}_{\text{общ.}}) = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 0,7403}{m} \cdot 100,$$

где m_2 — масса тигля с остатком после прокаливания, г; m_1 — масса тигля, г; 0,7403 — коэффициент пересчета диоксида циркония на цирконий; m — масса циркония (навеска), г.

Массовую долю активного циркония $\omega(\text{Zr}_{\text{акт}})$, мас. % вычисляли по формуле:

$$\omega(\text{Zr}_{\text{акт.}}) = \frac{C \cdot 2,851}{m} \cdot 100,$$

где C — привес кислорода, получаемый при прокаливании порошка циркония до диоксида циркония, оценивали как разницу массы тигля с порошком после и до прокаливания; 2,851 — отношение молекулярных масс циркония и кислорода; m — масса циркония (навеска), г.

Удельную поверхность образцов по БЭТ определяли методом низкотемпературной адсорбции азота после предварительного прогрева навески 1,0 г в токе азота при $T = 110 ^\circ\text{C}$ в течение 0,5 ч. Время установления адсорбционного равновесия в условиях измерений составляло 150 с, десорбцию азота проводили при $T = -90 ^\circ\text{C}$. Фракционный состав порошков определяли методом лазерного светорассеяния с предварительным растиранием навески массой 0,02 г в фарфоровой ступке с добавлением 0,017 г фосфорнокислого натрия в качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ) и 0,5 мл этилового спирта. Перед измерением проводили УЗО водной суспензии материала в течение 240 с при мощности ультразвука 200 Вт. Структурно-механические характеристики образцов, такие как насыпная плотность, плотность после утряски и коэффициент уплотняемости K_u определяли в соответствии с рекомендациями работы [13] путем засыпания навески материала в матрицу калиброванного объема.

Чувствительность порошка циркония к трению оценивали в соответствии с ОСТ 3-6609-90 на приборе с вращательным движением трущихся поверхностей по значению максимального давления, не приводящего к воспламенению при различных значениях скорости и пути. Степень чувствительности

порошка к электрической искре оценивали в соответствии с ОСТ В84-1909-81 путем определения значения энергии электрической искры, приводящей к воспламенению навески с вероятностью 1,0 и 50,0 % соответственно.

Результаты и их обсуждение

Характерные ЭМ изображения исходного комковидного материала, а также порошка, полученного после обработки исходного материала 0,01 М раствором щелочи, приведены на рис. 2, из которого видно, что после щелочной обработки появляются хорошо просматриваемые границы между индивидуальными частицами, что однозначно свидетельствует о достижении эффекта дезагрегации. Изображения порошков, полученных после обработки более концентрированными растворами щелочи, а также порошка, перемешанного в дистиллированной воде («глухой» опыт), и порошка, полученного после УЗО водной суспензии, также свидетельствуют о наличии хорошо просматриваемых границ между индивидуальными частицами.

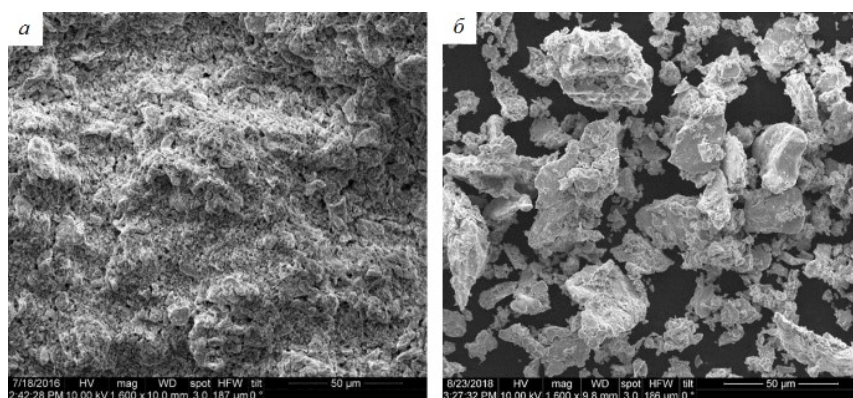


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения порошка натрийтермического циркония до (а) и после (б) обработки 0,01 М раствором NaOH, увеличение 1600х

В дополнение к ЭМ, однозначно и объективно иллюстрирующей наличие эффекта дезагрегации частиц, было установлено, что структурно-механические характеристики исследуемого материала слабо изменяются после всех указанных воздействий (табл. 1). Слабая тенденция к росту удельной поверхности и насыпной плотности образцов после обработки может быть обусловлена небольшим увеличением количества мелкой фракции (см. табл. 1), которое приводит к более плотному заполнению объема при свободной насыпке. Косвенно это также может подтверждать достижение эффекта дезагрегации частиц циркония после всех указанных видов обработки.

Таблица 1

Удельная поверхность, фракционный состав и структурно-механические характеристики исследуемых материалов

Характеристика	Образец				
	Комковидный материал (размятый «от руки»)	Порошок после УЗО		Порошок после щелочной обработки 0,1 М	
		свежий	через 6 мес	свежий	через 6 мес
Насыпная плотность, г/см ³	1,43 ± 0,06	1,52 ± 0,02	Не определяли	1,64 ± 0,04	Не определяли
Плотность после утряски, г/см ³	2,21 ± 0,11	2,29 ± 0,05		2,27 ± 0,03	
K _у , отн. ед.	0,35	0,34		0,28	
S _{уд} , м ² /г	8,53 ± 0,10	9,41 ± 0,13		9,38 ± 0,01	
Фракционный состав, %					
Менее 10 мкм	47,8	50,3	49,3	49,2	49,1
От 10 до 20 мкм	25,5	24,5	24,7	24,5	24,3
Более 20 мкм	24,2	22,8	23,5	20,5	24,2

В то же время, результаты, полученные указанными выше методами анализа, показали, что устойчивый и необратимый эффект дезагрегации частиц порошка циркония сохраняется в течение длительного времени только для проб, подвергнутых обработке щелочью (см. табл. 1). Пробы этих порошков, находящиеся под слоем воды в объемном соотношении 5 : 1, легко взмучивались лопаточкой, образуя однородные суспензии даже после длительного хранения (не менее 6 мес). Пробы порошка из «глухого» опыта и порошка, полученного после УЗО исходного материала, уже через 2–3 сут хранения взмучивались заметно хуже, и для получения однородных суспензий требовали интенсивного перемешивания.

Таким образом, проведенные эксперименты косвенно подтвердили сделанное предположение о причинах, приводящих к образованию агрегатов, и показали эффективность предложенного способа дезагрегирования комковидного материала путем щелочной обработки [16]. При этом важным вопросом, касающимся возможности применения порошка циркония, являлись оценка влияния щелочной обработки на химический состав поверхностных слоев частиц и чувствительность обработанного порошка к внешним воздействиям. Для этого необходимо было установить наличие возможных изменений в химическом составе и свойствах поверхности циркония после обработки, а также изучить их зависимость от концентрации раствора щелочи.

Результаты гравиметрического анализа показали (табл. 2), что увеличение концентрации щелочного раствора в широких пределах (0–1,0) М не оказывает влияния на содержание основного вещества в материале, а содержание активного металла имеет слабую тенденцию к увеличению. При этом данные РСМА свидетельствуют о том, что значимого изменения примесного состава поверхностных и приповерхностных слоев частиц не происходит при любой концентрации щелочного раствора и выявить зависимость содержания какого-либо элемента от концентрации раствора щелочи не представляется возможным.

Результаты определения параметров, важных с точки зрения обеспечения безопасности работы при использовании дезагрегированного порошка, свидетельствуют, что обработка раствором NaOH любой концентрации не влияет на чувствительность материала к трению и электрической искре (см. табл. 2). Таким образом, предложенный способ [14] обработки комковидного материала, получаемого в определенных условиях при длительном хранении влажного порошка натриетермического циркония, позволяет перевести его в устойчивое порошкообразное состояние, характерное для кондиционного порошка, при этом получающийся порошок удовлетворяет основным требованиям, предъявляемым к безопасной работе с данным материалом.

Таблица 2

Содержание основного вещества и активного металла в исследуемых материалах, а также их чувствительность к различным воздействиям

Проба	Массовая доля циркония, мас. %		Степень чувствительности к электрической искре	Оценка чувствительности к трению	
	общего	активного		Степень опасности ручных работ	Класс опасности ручных работ
Комковидный материал (размятый «от руки»)	94,3	75,6	Высокая	Очень высокая	4
«Глухой» опыт	94,3	76,8	Не определяли	Не определяли	
Порошки после щелочной обработки	0,01 М	93,7	Высокая	Очень высокая	4
	0,05 М	94,4			
	0,1 М	94,4			
	0,3 М	94,3			
	0,5 М	94,1			
	0,7 М	94,7			
1,0 М	94,7	79,5	Не определяли		

Выводы

При хранении влажного высокодисперсного порошка циркония в условиях кислой среды может протекать процесс агрегирования частиц, который приводит к переходу порошка в твердый комковидный материал, не обладающий сыпучестью. На примере натриетермического циркония марки ПЦрН-А показано, что наиболее вероятной причиной агрегирования частиц является образование оксо-мостиковых связей между атомами циркония, находящимися на поверхности частиц металла.

Комковидная масса циркония может быть необратимо переведена в устойчивое порошкообразное состояние путем обработки раствором щелочи. Механизм щелочной обработки заключается в необратимом разрыве оксо-мостиковых связей в материале и образовании на поверхности частиц циркония гидроксильных групп, что сопровождается разрушением агрегатов и их распадом на индивидуальные частицы.

Эффект дезагрегации частиц достигается при обработке комковидной массы циркония раствором NaOH любой концентрации в диапазоне от 0,01 до 1,0 М, при этом для минимизации загрязнения материала посторонними примесями целесообразно использовать более разбавленные растворы. Предложенный способ дезагрегации позволяет перевести комковидный материал в устойчивое порошкообразное состояние, характерное для кондиционного порошка марки ПЦрН-А, при этом получающийся порошок удовлетворяет основным требованиям, предъявляемым к безопасной работе с данным материалом.

Список источников

1. Энергетические конденсированные системы / под ред. Б. П. Жукова, Янус-К. М., 2000, С. 582–583.
2. Шидловский А. А. Основы пиротехники. М.: Metallurgy, 1973. С. 32, 35, 83, 190, 212.
3. Герман Р. Порошковая металлургия от А до Я. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2009. С. 147–148.
4. Мельников В. Э. Современная пиротехника. М., 2014. С. 65.
5. Валеев С. М.-А., Гусев П. Т., Левченкова О. Н., Лещинская А. Г., Орлов В. М., Федорова Л. А., Ярошенко В. В. // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение, Вып. 2, Ч. 1, ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН». Апатиты, 2018. С. 242–247.
6. Барышников Н. В., Гегер В. Э., Денисова Н. Д., Казайн А. А., Кожемякин В. А., Нехамкин Л. Г., Родякин В. В., Цылов Ю. А. Металлургия циркония и гафния. М.: Metallurgy, 1979. С. 15, 158.
7. Блюменталь У. Б. Химия циркония. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. С. 33–35, 83, 190–191.
8. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. В 2 т. М.: Лаборатория знаний, БИНОМ, 2012. Т. 2. С. 293–312.
9. Rao N., Holerca M. N., Klein M. L., Pophristic V. // Journal of Physical Chemistry. 2007. 111. 45. 11395–11399.
10. Sasaki T., Kobayashi T., Takagi I., Moriyama H. // Journal of Nuclear Science and Technology. 2008. 45, 8. 735–739.
11. Hagfeldt C., Kessler V., Persson I. // Dalton Transactions. 2004. 14. 2142–215.
12. Hennig C., Weiss S., Kraus W., Kretzschmar J., Scheinost A. // Inorganic Chemistr. 2017. 56, 2473–2480.
13. Андриянов Е. И. Методы определения структурно-механических характеристик порошкообразных материалов. М.: Химия, 1982. 256 с.
14. Пат. 2634111 РФ, МПК В 22 F 9/16, 1/00; С 22 В 34/14 (2006.01). Способ дезагрегирования порошка натриетермического циркония / Бережко П. Г., Кузнецов А. А., Мокрушин В. В. и др.; Российская Федерация, от имени которой выступает Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом» (Госкорпорация «Росатом»); Федеральное государственное унитарное предприятие «Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики» (ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»). № 2016140774; заявл. 17.10.2016; опубл. 23.10.2017, Бюл. № 30.

References

1. *Energeticheskie kondensirovannye sistemy* [Energy condensed systems]. Moscow, Yanus-K, 2000, pp. 582–583. (In Russ.).
2. Shidlovskiy A. A. *Osnovy pirotekhniki* [Basics of pyrotechnics]. Moscow, Metallurgy, 1973, pp. 32, 35, 83, 190, 212.
3. German R. *Poroshkovaya metallurgiya ot A do Ya* [Powder metallurgy from A to Ya]. Dolgoprudniy, publishing house “Intellekt”, 2009, pp. 147–148. (In Russ.).
4. Melnikov V. E. *Sovremennaya pirotekhnika* [Current pyrotechnics]. Moscow, 2014, p. 65. (In Russ.).
5. Valeev S. M.-A., Gusev P. T., Levchenkova O. N., Leschinskaya A. G., Orlov V. M., Fedorova L. A., Yaroshenko B. B. *Proceeding of RAS Kola scientific center. Chemistry and material science*, Issue 2, pp. 1, FRC RAS Kola Science Center, Apatity, 2018, pp. 242–247.
6. Baryshnikov N. V., Geger V. E., Denisova N. D., Kazain A. A., Kozhemyakin V. A., Nekhamkin L. G., Rodyakin V. V., Tsylov Yu. A. *Metallurgiya cirkoniya i gafniya* [Metallurgy of zirconium and hafnium]. Moscow, Metallurgy, 1979, pp. 15, 158. (In Russ.).
7. Blyumental Y. B. *Himiya cirkoniya* [Chemistry of zirconium]. Moscow, Foreign literature publishing house, 1963, pp. 33–35, 83, 190–191. (In Russ.).
8. Grinvud N., Emsho A. *Himiya elementov* [Element Chemistry]. Moscow, Laboratoriya Znaniy, BINOM, 2012, vol. 2, pp. 293–312. (In Russ.).
9. Rao N., Holerca M. N., Klein M. L., Pophristic V. Computational Study of the Zr⁴⁺ Tetranuclear Polymer, [Zr₄(OH)₈(H₂O)₁₆]⁸⁺. *Journal of Physical Chemistry*, 2007, vol. 111, no. 45, pp. 11395–11399.
10. Sasaki T., Kobayashi T., Takagi I., Moriyama H. Hydrolysis Constant and Coordination Geometry of Zirconium(IV). *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2008, vol. 45, no. 8, pp. 735–739.
11. Hagfeldt C., Kessler V., Persson I. Structure of the hydrated, hydrolysed and solvated zirconium(IV) and hafnium(IV) ions in water and aprotic oxygen donor solvents. A crystallographic, EXAFS spectroscopic and large angle X-ray scattering study. *Dalton Transactions*, 2004, vol. 14, pp. 2142–2151.
12. Hennig C., Weiss S., Kraus W., Kretzschmar J., Scheinost A. Solution Species and Crystal Structure of Zr(IV) Acetate. *Inorganic Chemistry*, 2017, vol. 56, no. 5, pp. 2473–2480.
13. Andriyanov E. I. Metody opredeleniya strukturno-mekhanicheskikh harakteristik poroshkoobraznykh materialov [Method for determination of structure-mechanical properties of powder materials]. Moscow, Chemistry, 1982, 256 p. (In Russ.).

14. Pat. 2634111 RF, MPK B 22 F 9/16, 1/00; C 22 B 34/14 (2006.01). *Sposob dezagregirovaniya poroshka natrietermicheskogo cirkoniya* [Method of disaggregation of sodium-thermal zirconium powder]. Berezhko P. G., Kuznecov A. A., Mokrushin V. V. et al.; Rossijskaya Federaciya, ot imeni kotoroj vystupaet Gosudarstvennaya korporaciya po atomnoj energii "Rosatom" (Goskorporaciya "Rosatom"); Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe predpriyatie "Rossijskij federal'nyj yadernyj centr — Vserossijskij nauchno-issledovatel'skij institut eksperimental'noj fiziki" (FGUP "RFYAC-VNIIEF"). No. 2016140774; zayavl. 17.10.2016; opubl. 23.10.2017, Byul. No. 30 [The Russian Federation; State Atomic Energy Corporation Rosatom (Rosatom State Corporation); Federal State Unitary Enterprise Russian Federal Nuclear Center — All-Russian Research Institute of Experimental Physics (RFNC-VNIIEF), No. 2016140774; application 17.10.2016; publ. 23.10.2017, Bul. No. 30].

Информация об авторах

О. Ю. Забродина — инженер-исследователь II категории;
М. В. Царев — кандидат физико-математических наук, начальник научно-исследовательского отдела;
В. В. Мокрушин — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник;
И. А. Царева — ведущий инженер-исследователь;
А. Е. Канунов — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
И. Ф. Кашафдинов — старший научный сотрудник;
К. В. Коршунов — начальник научно-исследовательской группы;
А. Э. Ивашов — инженер-исследователь;
С. А. Пичугина — ведущий инженер-исследователь.

Information about the authors

O. Yu. Zabrodina — second category research engineer;
M. V. Tsarev — PhD (Physics and Mathematics), head of research department;
V. V. Mokrushin — PhD (Physics and Mathematics);
I. A. Tsareva — leading research engineer;
A. E. Kanunov — PhD (Chemistry), senior scientist;
I. F. Kashafdinov — senior scientist;
K. V. Korshunov — research group leader;
A. E. Ivashov — research engineer;
S. A. Pichugina — leading research engineer.

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 669.85/.86
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.006

ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГОСОДЕРЖАНИЯ СОЕДИНЕНИЙ НЕОДИМА НА УДЕЛЬНУЮ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОБАЛЬТИТА НЕОДИМА

Елена Владимировна Богатырева¹, Филипп Мельник²

^{1, 2}Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

¹helen_bogatyreva@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2753-3424>

²sp1k3sp13g3l@yandex.ru

Аннотация

Установлено влияние генезиса кобальтита неодима на его энергосодержание и удельную электропроводность. Определены зависимости удельной электропроводности кобальтита неодима от его энергосодержания, рассчитанные по данным рентгеноструктурного анализа, и температуры.

Ключевые слова:

неодим, кобальтит, оксид, карбонат, удельная электропроводность

Для цитирования:

Богатырева Е. В., Мельник Ф. Влияние энергосодержания соединений неодима на удельную электропроводность кобальтита неодима // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 41–44. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.006

Original article

INFLUENCE OF NEODYMIUM COMPOUNDS ENERGY CONTENT ON THE SPECIFIC ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF NEODYMIUM COBALTITE

Elena V. Bogatyreva¹, Filipp Melnik²

^{1, 2}MISIS University of Science and Technology, Moscow, Russia

¹helen_bogatyreva@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2753-3424>

²sp1k3sp13g3l@yandex.ru

Abstract

The influence of the genesis of neodymium cobaltite on its energy content and specific electrical conductivity has been established. The dependences of the specific electrical conductivity of neodymium cobaltite on its energy content, calculated according to X-ray diffraction analysis, and temperature are determined.

Keywords:

neodymium, cobalt, oxide, carbonate, electrical conductivity

For citation:

Bogatyreva E. V., Melnik F. Influence of neodymium compounds energy content on the specific electrical conductivity of neodymium cobaltite // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 41–44. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.006

Введение

Отсутствие налаженного производства критически важных редкоземельных металлов в Российской Федерации и доминирующее положение в их производстве Китая обуславливают необходимость исследований и разработок в области производства редкоземельных металлов и их соединений для создания опережающего фундаментального задела и возрождения полного цикла их производства.

Керамика на основе кобальтита неодима (NdCoO_3) представляет интерес для производства катодов высокотемпературных твердооксидных топливных элементов, кислородных мембран, катализаторов, сенсоров из-за уникальных физических свойств (перехода диэлектрик — металл, конкуренции антиферромагнитного и ферромагнитного обменов, взаимосвязи спиновых и орбитальных степеней свободы и гигантского магнетосопротивления).

Исследования свойств кобальтита неодима и оптимизация режимов его синтеза актуальны до сих пор. В основном исходными соединениями для синтеза являются оксиды неодима и кобальта. Однако синтез наноструктурного соединения — путь для получения материала с новыми, а порой и уникальными свойствами. В связи с этим представляло интерес использование для синтеза не оксида неодима, а предположительно более реакционноспособного карбоната неодима — продукта переработки группового редкоземельного концентрата (ГРЗК) ОАО «СМЗ».

Цель работы — исследование влияния энергосодержания оксида и карбонатов неодима, определенного по данным рентгеноструктурного анализа (РСА), на удельную электропроводность кобальтита неодима для прогнозирования его свойств.

Результаты

Для синтеза образцов кобальтита неодима использованы оксид кобальта Co_3O_4 (ГОСТ 4467-79) и образцы карбоната неодима, полученные по технологии действующего на территории РФ производства [1] и НИТУ «МИСиС» [2], имеющих фазовый состав $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ соответственно, а также оксиды неодима — продукты прокаливания карбонатов. Содержание Nd_2O_3 в оксиде неодима действующего производства и образце оксида неодима НИТУ «МИСиС» составляло не менее 99,9 %, что соответствует марке В (ТУ 20.13.65-005-92697718-2018).

Порошковые смеси Co_3O_4 и оксидов/карбонатов неодима прессовались в таблетки при давлении 250 МПа и подвергались 2-стадийному спеканию при температуре 950 °С в муфельной печи в воздушной атмосфере. Продолжительность каждой стадии 4 ч. После первой стадии таблетки измельчались и полученные порошки подвергались повторному прессованию при том же давлении 250 МПа и спеканию при температуре 950 °С (керамический метод).

Внешний вид спеченных образцов кобальтита приведен на рис. 1, из которого видно, что спеченный образец 1 кобальтита неодима (см. рис. 1, а), полученный синтезом из оксида кобальта и оксида неодима действующего предприятия, имеет более выраженную кристаллическую структуру, чем образец 2 (см. рис. 1, б), полученный по методу НИТУ «МИСиС». У последнего форма кристаллов более округлая, межкристаллические спайки более выраженные, что свидетельствует о более глубокой пропекаемости прессовок. Видимо, кристаллическая структура оксида неодима НИТУ «МИСиС» более энергонасыщена, что способствует более глубокому взаимодействию.

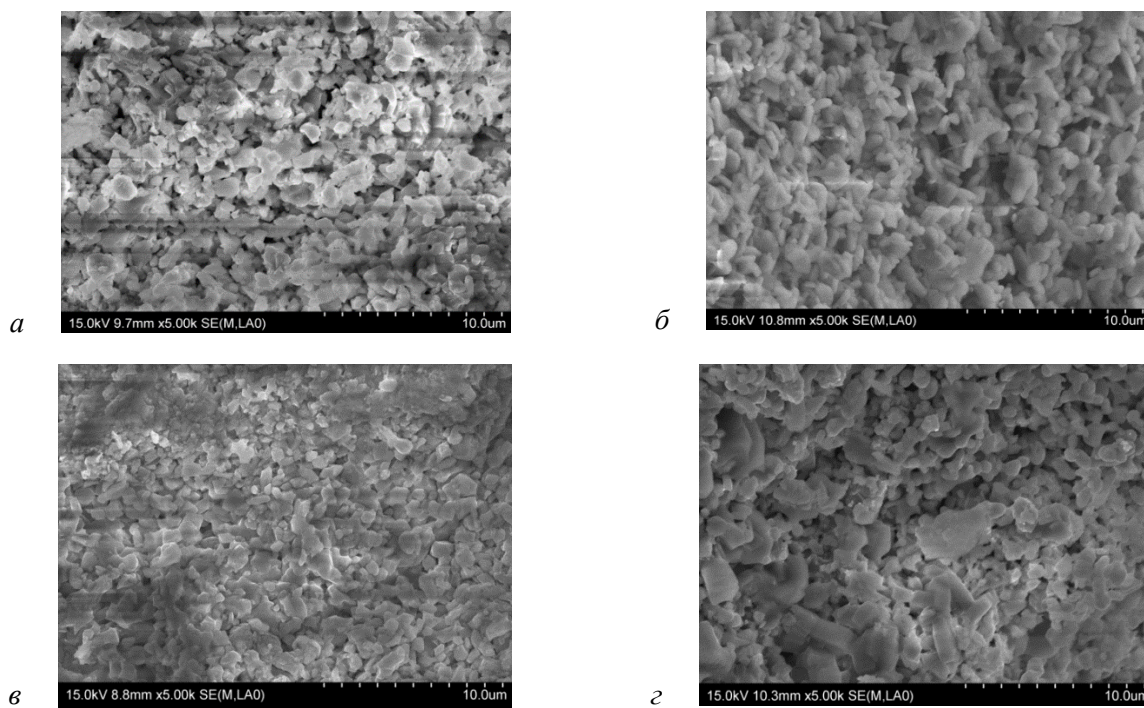


Рис. 1. Микрофотографии кобальтита неодима, синтезированного при температуре 950 °С из Co_3O_4 и Nd_2O_3 (действующее предприятие (а)); Nd_2O_3 (НИТУ «МИСиС» (б)); $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, полученного по технологии действующего производства, увеличение (в); $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, полученного по технологии НИТУ «МИСиС» (г) (образцы 1–4 соответственно)

Результаты рентгенофазового анализа спрессованных и спеченных образцов синтезированного кобальтита неодима показали, что выход кобальтита неодима в образцах в среднем 95 % и только для образца 2 — 97 %.

Для оценки энергосодержания синтезированных кобальтитов неодима применена методика оценки энергии состояния кристаллической решетки соединений (ЭСКР) по данным рентгеноструктурного анализа (РСА) [3], разработанная в НИТУ «МИСиС», в основе которой лежит уравнение:

$$\Delta E_{\Sigma} = \Delta E_d + \Delta E_s + \Delta E_{\epsilon},$$

где ΔE_d — количество энергии, затраченное на изменение межплоскостных расстояний кристаллической решетки, кДж/моль; ΔE_s — количество энергии, запасенное в виде свежесформированной поверхности областей когерентного рассеяния (ОКР), кДж/моль; ΔE_{ϵ} — количество энергии, запасенное в виде микроискажения, кДж/моль.

Результаты рентгеноструктурного анализа фазы кобальтита неодима (образцы 1–4) и оценки энергосодержания синтезированного кобальтита неодима приведены в табл. 1. Видно, что все образцы являются наноструктурными.

Таблица 1

Результаты рентгеноструктурного анализа фазы кобальтита неодима (образцы 1–4) и оценки энергосодержания синтезированного кобальтита неодима

№ образца	Фаза	Параметры решетки, Å			Размер ОКР, Å, кДж/моль	Микроискажения, %	ΔE_d	ΔE_s	ΔE_{ϵ}	$\Delta E_s + \epsilon$	ΔE_{Σ}
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>							
1	NdCoO ₃	5,337 ± 0,002	7,550 ± 0,002	5,342 ± 0,002	807 ± 62	0,11 ± 0,02	4,570	3,355	0,116	3,451	8,021
2	NdCoO ₃	5,333 ± 0,002	7,549 ± 0,002	5,346 ± 0,002	990 ± 24	0,05 ± 0,02	6,529	2,719	0,024	2,743	9,272
3	NdCoO ₃	5,333 ± 0,002	7,548 ± 0,002	5,344 ± 0,002	859 ± 23	0,04 ± 0,02	13,058	3,133	0,015	3,148	16,206
4	NdCoO ₃	5,331 ± 0,002	7,548 ± 0,002	5,346 ± 0,002	992 ± 25	0,06 ± 0,02	13,711	2,713	0,035	2,748	16,459

Для оценки электротехнических характеристик кобальтитов неодима на торцы цилиндрических образцов наносилось серебряное токопроводящее покрытие Letsilber 200 Silver компании TEDPELLA, после чего образцы подвергались термической обработке в течение полутора часов при температуре 215 °С для спекания полученных таким образом электродов. Измерения на образцах производились с помощью тераомметра Е6-13 А по стандартной методике* при постоянном напряжении 100 В. Температура образцов изменялась от 290 до 600 К.

Проведено исследование электропроводности образцов кобальтита неодима (образцы 1–4). Образцы для определения электрического сопротивления выполнены в виде цилиндров.

Измерения проводимости образцов показали, что удельная электропроводность имеет порядок от 10⁻⁵ до 10⁻² См·м⁻¹ и экспоненциально увеличивается с увеличением температуры образца (рис. 2).

Из рисунка 2 видно, что электропроводность образцов кобальтита неодима, полученных из карбоната, выше более чем на два порядка электропроводности образцов из оксида неодима, что может быть связано с тем, что карбонат неодима имеет большую пластичность, чем оксид карбоната, поэтому при прессовании образцов частицы порошка карбоната неодима подвергались большей деформации. Однако это требует дополнительных исследований.

Зависимости удельной электропроводности (σ , 10⁵·(Ом·см⁻¹) образцов кобальтита неодима от температуры (*T*, К) и энергосодержания (ΔE_{Σ} , кДж/моль) приведены в табл. 2.

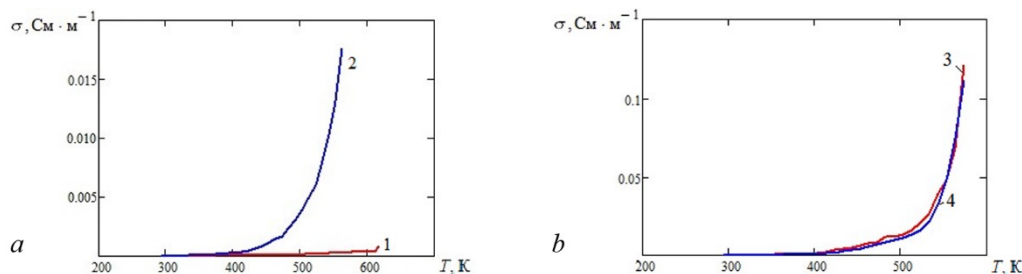


Рис. 2. Удельная электропроводность кобальтита неодима, синтезированного из оксида неодима (а) и карбонатов неодима (б), в зависимости от температуры (структурные характеристики образцов приведены в табл. 1)

* Измерения проводились в межфакультетской учебно-испытательной лаборатории полупроводниковых материалов и диэлектриков НИТУ «МИСиС».

Таблица 2

Зависимости удельной электропроводности (σ , $10^5 \cdot (\text{Ом} \cdot \text{см}^{-1})$) образцов кобальтита неодима от температуры (T , К) и энергосодержания (ΔE_{Σ} , кДж/моль) в исследуемом интервале температур (290 ... 600 К)

№ образца	Исходное соединение для синтеза	Зависимость	Степень аппроксимации R^2
1	Nd_2O_3	$\sigma = 0,0002 \exp(0,00183 \cdot \Delta E_{\Sigma} \cdot T)$	0,9524
2	Nd_2O_3	$\sigma = 0,00002 \exp(0,00247 \cdot \Delta E_{\Sigma} \cdot T)$	0,9937
3	$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\sigma = 0,0001 \exp(0,00142 \cdot \Delta E_{\Sigma} \cdot T)$	0,9867
4	$\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	$\sigma = 0,0001 \exp(0,00142 \cdot \Delta E_{\Sigma} \cdot T)$	0,9882

Выводы

Удельная электропроводность кобальтита неодима существенно зависит от исходных Nd-содержащих соединений и способа их получения. Образцы, изготовленные с использованием оксида неодима, имеют удельную электропроводность меньшую на два и более порядков, чем образцы, полученные с использованием карбоната неодима. Установлена корреляция между энергосодержанием (ΔE_{Σ}) синтезированного кобальтита неодима и его удельной электропроводностью.

Список источников

1. Получение металлического неодима из российского сырья [Электронный ресурс]. URL: <http://rzm.sky-grad.ru/factory/neodymium> (дата обращения: 03.10.2022).
2. Пат. 2729573 РФ. МПК С 22 В 59/00 (2006.01), С 01 F 17/247 (2020.01), С 01 В 32/60 (2017.01). Способ получения карбонатов редкоземельных элементов / Богатырева Е. В., Мельник Ф., Ермилов А. Г., Кулагин Б. Р. [и др.]; Федер. гос. автон. образоват. учреждение высшего образования «Национальный исследоват. технологич. университет «МИСиС». № 2019144971/03; заявл. 30.12.2019; опубл. 07.08.2020, Бюл. № 22.
3. Богатырева Е. В. Эффективность применения механоактивации. М.: Изд. дом НИТУ «МИСиС», 2017. 334 с.

References

1. Polucheniye metallichesкого neodima iz rossiyskogo syr'ya [Obtaining metallic neodymium from Russian raw materials]. (In Russ.). Available at: <http://rzm.sky-grad.ru/factory/neodymium> (accessed 03.10.2022).
2. Patent No 2729573 RF. МПК С 22 В 59/00 (2006.01), С 01 F 17/247 (2020.01), С 01 В 32/60 (2017.01). Bogatyreva E. V., Mel'nik F., Ermilov A. G., Kulagin B. R., etc. Sposob polucheniya karbonatov redkozemel'nyh elementov [Method for obtaining carbonates of rare earth elements]. Federal'noe gosudarstvennoe avtonomnoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya "Nacional'nyj issledovatel'skij tekhnologicheskij universitet "MISIS" [MISIS University], No. 2019144971/03; zayavl. [declared], 30.12.19; opubl. [published] 07.08.20, Byul. [Bulletin] No 22. (In Russ.).
3. Bogatyreva E.V. *Effektivnost' primeneniya mekhanoaktivacii* [Efficiency of application of mechanoactivation]. Moscow, Izd. dom NITU "MISIS", 2017, 334 p. (In Russ.).

Информация об авторах

Е. В. Богатырева — доктор технических наук, профессор;
Ф. Мельник — аспирант.

Information about the authors

E. V. Bogatyreva — Doctor of Technical Sciences, Professor;
F. Melnik — 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.

Научная статья
УДК 620.22
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.007

ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ ЖИДКОСТНОГО АЛИТИРОВАНИЯ

Артём Игоревич Богданов¹, Виталий Павлович Кулевич², Виктор Георгиевич Шморгун³, Роман Дмитриевич Евчиц⁴

^{1,2,3,4}Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

¹bogdanov@vstu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3918-775X>

²kulevich.vp@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-6041-8423>

³vgshmorgun@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3282-2880>

⁴evchits@yandex.ru

Аннотация

Приведены результаты исследования эволюции микроструктуры и состава диффузионных покрытий, формирующихся на поверхности нихромового сплава X20Ni80 при его погружении в расплав алюминия, в зависимости от температурно-временных параметров процесса алитирования.

Ключевые слова:

нихром, расплав алюминия, покрытие, диффузия, интерметаллиды

Благодарности:

исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-10246, <https://rscf.ru/project/21-79-10246/>.

Для цитирования:

Получение функциональных покрытий на поверхности никелевых сплавов методом жидкостного алитирования / А. И. Богданов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 45–49. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.007

Original article

DESIGN OF FUNCTIONAL COATINGS ON THE NICKEL ALLOYS SURFACE BY THE HOT-DIP ALUMINIZING

Artem I. Bogdanov¹, Vitaly P. Kulevich², Viktor G. Shmorgun³, Roman D. Evchits⁴

^{1,2,3,4}Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

¹bogdanov@vstu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3918-775X>

²kulevich.vp@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0001-6041-8423>

³vgshmorgun@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3282-2880>

⁴evchits@yandex.ru

Abstract

The paper presents the results of a study of the microstructure and composition evolution of the diffusion coatings formed on the Cr₂₀Ni₈₀ alloy surface during hot-dip aluminizing depending on the temperature-time parameters of the aluminizing process.

Keywords:

nichrome, aluminum melt, coating, diffusion, intermetallics

Acknowledgments:

the study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 21-79-10246, <https://rscf.ru/project/21-79-10246/>.

For citation:

Design of functional coatings on the nickel alloys surface by the hot-dip aluminizing / A. I. Bogdanov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 45–49. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.007

Введение

Необходимость повышения эксплуатационной надежности и срока службы изделий из жаропрочных никелевых сплавов, работающих в условиях высокотемпературного и эрозионного воздействия, ставит задачу поиска эффективных технологических решений по созданию на их поверхности функциональных покрытий. Как показывает анализ литературы, в большинстве случаев задача повышения жаростойкости решается путем нанесения алюминидных покрытий методами диффузионного насыщения из различных сред [1–6]. Наиболее простым и технологически доступным методом насыщения является алитирование методом погружения заготовки в расплав алюминия [7].

Одной из основных проблем, возникающих при разработке технологических процессов пролущения покрытий методом погружения в расплав, является необходимость строгого контроля степени взаимодействия альтируемой заготовки с жидким алюминием поскольку высокая скорость диффузионных процессов, происходящих в присутствии жидкой фазы [8–10], может обуславливать значительное изменение формы и размеров изделия. Оптимальные температурно-временные условия процесса алитирования должны обеспечить формирование на поверхности заготовки покрытия с требуемыми толщиной, составом и структурой при минимальном времени воздействия высоких температур расплава на подложку. Однако литературные данные, касающиеся процессов, происходящих при взаимодействии никелевых сплавов (например, нихромов с алюминием в условиях жидкостного алитирования), недостаточны.

Целью настоящей работы явилось исследование структуры, химического и фазового составов диффузионных алюминидных покрытий, формирующихся на поверхности нихромового сплава при его погружении в расплав алюминия, в зависимости от температурно-временных режимов процесса алитирования.

Материалы и методы

Механизм и кинетику взаимодействия исследовали при погружении нихрома марки X20H80 в расплав алюминия марки АД1. Образцы нихромового сплава размером $10 \times 10 \times 2$ мм были предварительно зачищены на шлифовальной бумаге и обезжирены. Для защиты от окисления на их поверхность наносили слой флюса на основе полиэфирной смолы. В керамических тиглях в печи SNOL 8,2/1100 при температурах 700–760 °С получали расплав алюминия, в который затем с помощью специального механизма погружали образцы сплава X20H80 со скоростью 10 мм/с. После выдержки в течение 0,5–10 мин образцы извлекались из тигля и охлаждались на воздухе.

Выбранный температурный диапазон ванны с расплавом Al был ограничен температурой плавления Al и температурой резкого повышения скорости окисления алюминиевого расплава [11]. При этом при температуре ниже 700 °С значительно повышается вероятность расслаивания покрытия.

Электронно-оптические исследования и определение химического состава (ЭДС-анализ) осуществляли на растровом двухлучевом электронном микроскопе Versa 3D Dual Beam. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE ECO в излучении медного анода ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Результаты и их обсуждение

Металлографические исследования показали, что после алитирования в течение 2 мин на поверхности сплава X20H80 формируется диффузионный слой (покрытие) (рис. 1), в котором отсутствуют дефекты кристаллизационного характера в виде пор и трещин. Меньшие времена выдержки позволяют сформировать очень тонкие покрытия (менее 50 мкм), однако такие покрытия были склонны к расслаиванию при охлаждении образца с температуры алитирования.

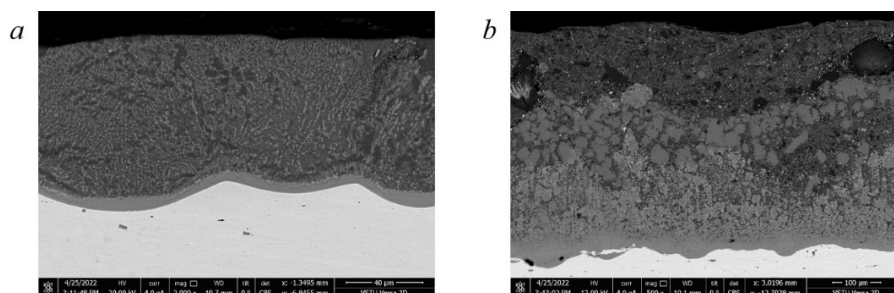


Рис. 1. СЭМ-изображения структуры покрытия на поверхности сплава X20H80 после алитирования при 740 (а) и 760 (б) °С в течение 2 мин

Структура покрытия имеет преимущественно гетерогенное строение, свойственное структурам эвтектического типа, и характеризуется значительной ликвацией. На границе раздела «покрытие — подложка» присутствуют две тонкие гомогенные сплошные прослойки. Для иллюстрации на рис. 2 приведены карты распределения Al, Cr и Ni в приконтактной зоне (см. рис. 1).

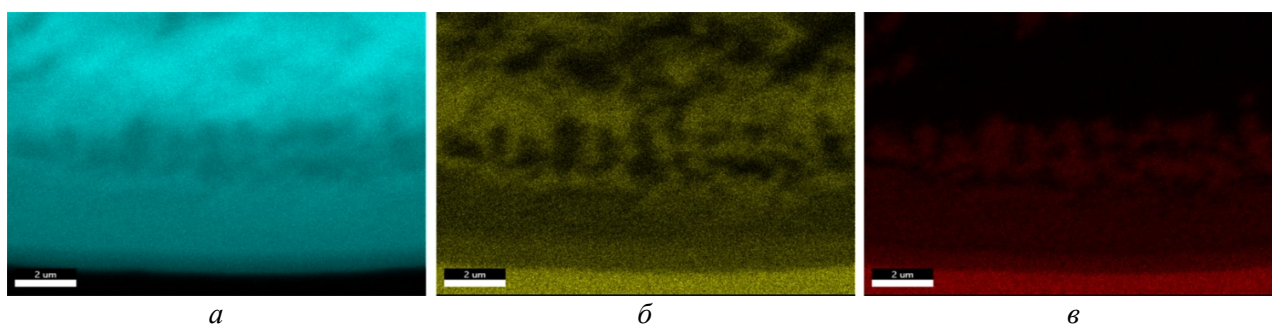


Рис. 2. Карты распределения Al (а), Cr (б) и Ni (в) в приконтактной зоне «покрытие — подложка» после алитирования при 740 °С в течение 2 мин

Из совокупности данных ЭДС и РФА можно заключить, что, независимо от температуры и времени выдержки при алитировании, в приповерхностном слое покрытие представляет собой закристаллизовавшуюся алюминиевую матрицу (Al) с участками эвтектики, соответствующей по составу смеси интерметаллидов CrAl_7 и Ni_2Al_9 . В некоторых областях наблюдаются довольно крупные отдельные округлые включения CrAl_7 . Наличие Ni_2Al_9 подтверждается сравнением данных РФА с данными работы [12], в которой подробно описана его кристаллическая структура.

По мере приближения к границе со сплавом X20H80 структура становится мелкодисперсной и представляет собой смесь $\text{NiAl}_3 + \text{CrAl}_7 + (\text{Al})$, в которой уменьшается доля (Al). Далее следует зона с составом $\text{NiAl}_3 + \text{CrAl}_7$ без регистрируемых участков закристаллизовавшегося алюминия. Микроструктурный анализ свидетельствует о том, что увеличение температуры алитирования при заданном времени выдержки и постоянной скорости охлаждения приводит к формированию после кристаллизации неоднородной структуры покрытия с более крупными отдельными фрагментами включений NiAl_3 и CrAl_7 .

Наблюдаемые на границе «покрытие — подложка» две тонкие прослойки представляют собой твердые растворы Cr в интерметаллидах NiAl_3 (со стороны покрытия) и Ni_2Al_9 (со стороны X20H80). Причем чем меньше температура алюминиевой ванны, тем больше общая толщина сплошных прослоек. Так, например, если после алитирования при температуре 700 °С она составляла 1,7 мкм, то после алитирования при 760 °С — 0,9 мкм.

Формирование в поверхностном слое метастабильной фазы Ni_2Al_9 вместо стабильной NiAl_3 (наблюдаемой в более глубоких слоях покрытия), вероятно, обусловлено значительно более высокими скоростями охлаждения на поверхности контакта с расплавом Al по сравнению со слоем, примыкающим к сплаву X20H80.

Увеличение времени нахождения сплава X20H80 в жидком алюминии при заданной температуре, не оказывая заметного влияния на структуру и состав покрытия, приводит к росту его суммарной толщины (рис. 3). Так, если после алитирования при 740 °С в течение 2 мин толщина покрытия составляла ~ 150 мкм, то после выдержки в течение 10 мин при этой же температуре — 880 мкм.

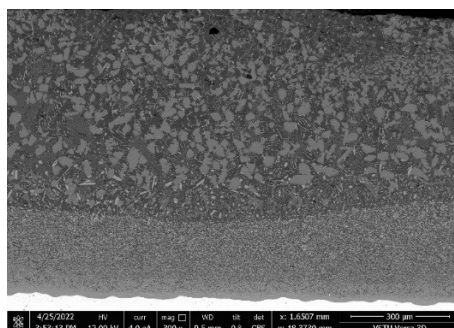


Рис. 3. СЭМ-изображение структуры покрытия на поверхности сплава X20H80 после алитирования при 740 °С в течение 10 мин

Из сопоставления литературных данных по высокотемпературному окислению промышленных никелевых сплавов [13] с изложенными экспериментальными данными следует ожидать высокую эксплуатационную надежность и жаростойкость полученных покрытий, обусловленные их высокой адгезией к подложке (на уровне прочности металла основы), а также высоким содержанием Al в поверхностном слое. Последнее, в свою очередь, при высокотемпературных нагревах обеспечивает формирование на поверхности покрытия защитной оксидной пленки на основе Al_2O_3 [14, 15].

Выводы

1. В результате алитирования сплава X20H80 в жидком алюминии на его поверхности формируется сплошное, равномерное по толщине покрытие без дефектов в виде пор и трещин. Покрытие имеет гетерогенную структуру. Со стороны подложки X20H80 всегда присутствуют тонкие (1–2 мкм) прослойки интерметаллидов Ni_2Al_3 и $NiAl_3$. Далее формируется мелкодисперсная механическая смесь $NiAl_3$ и $CrAl_7$ с плавным увеличением дисперсности, переходящая в смесь (Al) + $NiAl_3$ + $CrAl_7$. У поверхности покрытия формируется область с четко различимой границей, в которой формируется алюминиевая матрица с мелкодисперсными и крупными включениями $CrAl_7$ и появляется метастабильный интерметаллид Ni_2Al_9 .

2. Рост толщины покрытия может быть ограничен либо температурой расплава алюминия без предъявления требований ко времени нахождения сплава X20H80 при этой температуре, либо временем пребывания поверхности нихрома в алюминиевой ванне при высоких температурах.

Список источников

1. Sitek, R., Matysiak, H., Ferenc-Dominik, J., Kurzydowski, K. J. Structure and properties of nickel aluminide layers on Inconel 100 // *Materials Science Forum*. — Trans Tech Publications Ltd, 2010. — V. 636. — P. 1011–1018.
2. Yavorska, M., Sieniawski, J., Zielińska, M. Functional properties of aluminide layer deposited on Inconel 713 LC Ni-based superalloy in the CVD process // *Archives of Metallurgy and Materials*. — 2011. — N. 1. — P. 187–192.
3. Tagliaferri L. et al. Aluminizing via Ionic liquid electrodeposition and pack cementation: A comparative study with inconel 738 and a CoNiCrAlY // *Coatings*. — 2017. — V. 7, N 6. — P. 83.
4. Bozza F. et al. Diffusion mechanisms and microstructure development in pack aluminizing of Ni-based alloys // *Surface and Coatings Technology*. — 2014. — V. 239. — P. 147–159.
5. Moosa A., Ahmed J. K., Hoobi A. Corrosion properties of inconel alloy 600 coated by simultaneous aluminizing-chromizing process // *Materials science forum*. — Trans Tech Publications Ltd, 2007. — V. 546. — P. 1763–1768.
6. Döleker K. M. et al. Enhancing the wear and oxidation behaviors of the Inconel 718 by low temperature aluminizing // *Surface and Coatings Technology*. — 2021. — V. 412. — P. 127069.
7. Shmorgun V. G. et al. Microstructure and phase composition of diffusion coating formed in NiCr alloys by hot-dip aluminizing // *Surfaces and Interfaces*. — 2021. — V. 23. — P. 100988.
8. Kyriakopoulos A., Lynn M., Ghomashchi R. Reactive interaction of molten aluminum and solid nickel // *Journal of materials science letters*. — 2001. — V. 20, N. 18. — P. 1699–1701.
9. Lopez G. A. et al. Phase characterization of diffusion soldered Ni/Al/Ni interconnections // *Interface science*. — 2002. — V. 10. — P. 13–19.
10. Okane T. et al. Thermodynamic justification for the Ni/Al/Ni joint formation by a diffusion brazing // *International Journal of Thermodynamics*. — 2011. — V. 14, N 3. — P. 97–105.
11. Schmitz C. (ed.). *Handbook of aluminium recycling*. — Vulkan-Verlag GmbH, 2006.
12. Pohla C., Ryder P. L. Crystalline and quasicrystalline phases in rapidly solidified Al Ni alloys // *Acta materialia*. — 1997. — V. 45, N 5. — P. 2155–2166.
13. Tamarin Y. *Protective coatings for turbine blades*. — ASM international, 2002.
14. Bogdanov A. et al. Formation of Thermally Grown Aluminum Oxide Scale on the Surface of Ni_2Al_3 /Ni Layered Coating // *Oxidation of Metals*. — 2022. — V. 98, N 1–2. — P. 199–216.
15. Shmorgun V. G., Bogdanov A. I., Kulevich V. P. The oxidation behaviour of layered Al-Ni coating at high-temperature heating // *Materials Today: Proceedings*. — 2021. — V. 38. — P. 1627–1630.

References

1. Sitek, R., Matysiak, H., Ferenc-Dominik, J., Kurzydowski, K. J. Structure and properties of nickel aluminide layers on Inconel 100. *Materials Science Forum, Trans Tech Publications Ltd*, 2010, vol. 636, pp. 1011–1018.
2. Yavorska, M., Sieniawski, J., Zielińska, M. Functional properties of aluminide layer deposited on Inconel 713 LC Ni-based superalloy in the CVD process. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2011, no. 1, pp. 187–192.
3. Tagliaferri L. et al. Aluminizing via Ionic liquid electrodeposition and pack cementation: A comparative study with inconel 738 and a CoNiCrAlY. *Coatings*, 2017, vol. 7, no. 6, pp. 83.
4. Bozza F. et al. Diffusion mechanisms and microstructure development in pack aluminizing of Ni-based alloys. *Surface and Coatings Technology*, 2014, vol. 239, pp. 147–159.
5. Moosa A., Ahmed J. K., Hoobi A. Corrosion properties of inconel alloy 600 coated by simultaneous aluminizing-chromizing process. *Materials science forum Trans Tech Publications Ltd*, 2007, vol. 546, pp. 1763–1768.
6. Döleker K. M. et al. Enhancing the wear and oxidation behaviors of the Inconel 718 by low temperature aluminizing. *Surface and Coatings Technology*, 2021, vol. 412, pp. 127069.

7. Shmorgun V. G. et al. Microstructure and phase composition of diffusion coating formed in NiCr alloys by hot-dip aluminizing. *Surfaces and Interfaces*, 2021, vol. 23, pp. 100988.
8. Kyriakopolous A., Lynn M., Ghomashchi R. Reactive interaction of molten aluminum and solid nickel. *Journal of materials science letters*, 2001, vol. 20, no. 18, pp. 1699–1701.
9. Lopez G. A. et al. Phase characterization of diffusion soldered Ni/Al/Ni interconnections. *Interface science*, 2002, vol. 10, pp. 13–19.
10. Okane T. et al. Thermodynamic justification for the Ni/Al/Ni joint formation by a diffusion brazing. *International Journal of Thermodynamics*, 2011, vol. 14, no. 3, pp. 97–105.
11. Schmitz C. (ed.). Handbook of aluminium recycling. Vulkan-Verlag GmbH, 2006.
12. Pohla C., Ryder P. L. Crystalline and quasicrystalline phases in rapidly solidified Al Ni alloys. *Acta materialia*, 1997, vol. 45, no 5, pp. 2155–2166.
13. Tamarin Y. Protective coatings for turbine blades. ASM international, 2002.
14. Bogdanov A. et al. Formation of Thermally Grown Aluminum Oxide Scale on the Surface of Ni₂Al₃/Ni Layered Coating. *Oxidation of Metals*, 2022, vol. 98, no 1–2, pp. 199–216.
15. Shmorgun V. G., Bogdanov A. I., Kulevich V. P. The oxidation behaviour of layered Al-Ni coating at high-temperature heating. *Materials Today: Proceedings*, 2021, vol. 38, pp. 1627–1630.

Информация об авторах

А. И. Богданов — кандидат технических наук, доцент;
В. П. Кулевич — кандидат технических наук, преподаватель;
В. Г. Шморгун — доктор технических наук, профессор;
Р. Д. Евчиц — аспирант.

Information about the authors

A. I. Bogdanov — PhD (Engineering), Associate Professor;
V. P. Kulevich — PhD (Engineering), Lecturer;
V. G. Shmorgun — Dr. Sc. (Engineering), Professor;
R. D. Evchits — post-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.

Научная статья
УДК 54.084, 662.612.12
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.008

РАЗРАБОТКА УСТАНОВКИ И МЕТОДИКИ ДЛЯ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

**Антон Андреевич Бородовский¹, Игорь Викторович Дудоров²,
Кирилл Владимирович Коршунов³, Анна Германовна Лещинская⁴,
Алексей Александрович Стеньгач⁵, Вячеслав Викторович Ярошенко⁶**

^{1–6}Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, Саров, Россия

Автор, ответственный за переписку: Кирилл Владимирович Коршунов, korshunov@vniief.ru

Аннотация

Температура воспламенения — одна из важнейших характеристик порошков металлов. Ее определение проводится при изготовлении и перепроверке партий металлических порошков. Разработаны установка и методика для автоматизированного определения температуры воспламенения порошков металлов, имеющая улучшенные показатели точности.

Ключевые слова:

порошок циркония, температура воспламенения, порошок металла, автоматизированная установка

Для цитирования:

Разработка установки и методики для автоматизированного определения температуры воспламенения порошков металлов / А. А. Бородовский [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 50–55. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.008

Original article

THE DEVELOPMENT OF FACILITY AND METHOD FOR AN AUTOMATED DETERMINATION OF METAL POWDERS IGNITION TEMPERATURE

**Anton A. Borodovskiy¹, Igor V. Dudorov², Kirill V. Korshunov³, Anna G. Leshchinskaya⁴,
Aleksey A. Stengach⁵, Vyacheslav V. Yaroshenko⁶**

^{1–6}FSUE “RFNC – VNIIEF”, Sarov, Russia

Corresponding author: Kirill V. Korshunov, korshunov@vniief.ru

Abstract

An ignition temperature is one of the important characteristics of metal powders. The determination of ignition temperature is carried out while producing and checking the overall condition of material. The facility and method for automated determination of metal powder ignition temperature have been developed. The method has the advanced precision parameters.

Keywords:

zirconium powder, ignition temperature, metal powder, automatized facility

For citation:

The development of facility and method for an automated determination of metal powders ignition temperature / A. A. Borodovskiy [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 50–55. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.008

Введение

В процессе разработки технологии изготовления российского порошка натриетермического циркония и её внедрения в производство ИХТРЭМС КНЦ РАН и РФЯЦ-ВНИИЭФ был выполнен большой объем работ, связанных в том числе с контролем температуры воспламенения порошка циркония [1]. В ходе их проведения были выявлены существенные отличия результатов, получаемых на предприятии изготовителя и в РФЯЦ-ВНИИЭФ при определении температуры воспламенения порошка циркония одних и тех же партий, а позже были установлены и экспериментально подтверждены множественные факторы, влияющие на значения температуры воспламенения порошка циркония, получаемые при его контроле по действующей в производстве методике. В частности, было сделано заключение о том, что методика, используемая в производстве начиная с 1970-х гг. до настоящего времени, является достаточно грубой и не содержит ряда требований к лабораторному оборудованию, месту проведения и технике выполнения измерений, которые необходимо регламентировать для повышения точности результатов.

Методический подход к измерению температуры воспламенения порошка циркония по действующей методике

Прибор для определения температуры воспламенения порошка циркония по методике, применяемой в производстве, представлен на рис. 1.

Перед проведением измерений из пробы порошка циркония, высушенной до постоянной массы, отбирают на кальку навески массой $(0,05 \pm 0,001)$ г. Печь нагревают до температуры $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ и приступают к определению температуры воспламенения порошка циркония, при этом пробы помещают в измерительное гнездо печи в процессе её непрерывного нагревания со скоростью $(2\text{--}6)\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Подготовленные навески с кальки поочередно засыпают в гнездо прибора и одновременно для каждой навески включают секундомер. Время выдержки навески в приборе должно быть не более 6 сек с момента засыпки. Если воспламенение порошка за это время не произошло, фиксируют отказ. Результаты регистрируют, начиная с получения 2–3 отказов. Далее при повышающейся температуре получают 5–7 последовательных воспламенений, между которыми отказов не должно быть. За температуру воспламенения в одном определении принимают минимальную температуру, с которой начинается 100 %-е воспламенение навесок.

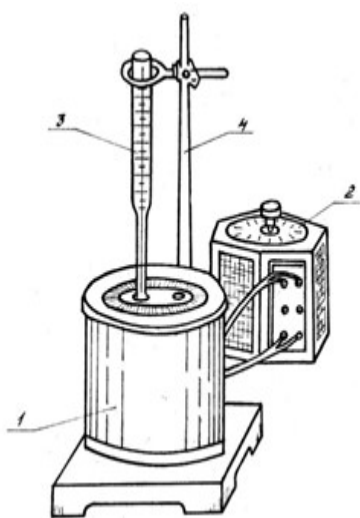


Рис. 1. Прибор для определения температуры воспламенения:
1 — нагревательная печь; 2 — лабораторный автотрансформатор ЛАТР-1 на 9А; 3 — термометр; 4 — штатив

Анализ действующей методики

Совместные экспериментальные работы сотрудников РФЯЦ-ВНИИЭФ и предприятия-изготовителя по определению температуры воспламенения порошка циркония в разных лабораториях, а также сравнительный анализ полученных результатов подтвердили предположение о том, что указанные выше факторы могут являться причиной имеющихся расхождений межлабораторных результатов анализа температуры воспламенения. В частности, были проведены эксперименты, подтверждающие влияние положения термометра в гнезде печи и воздушных потоков, создаваемых системой вентиляции, на температуру воспламенения порошка циркония. Проведенные эксперименты показали, что разница в значениях температуры воспламенения порошка циркония, получаемая в различных вариантах исполнения таких экспериментов, может достигать более $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Кроме того, изучалась зависимость получаемых значений температуры воспламенения порошка циркония от способа подготовки образцов, в частности от площади поверхности пробы (навески) порошка циркония в измерительной ячейке [2]. Из результатов проведенных экспериментов был сделан вывод о том, что на получаемые значения температуры воспламенения порошка циркония значительное влияние оказывает площадь поверхности пробы исследуемого материала в измерительной ячейке прибора, которая может варьироваться вследствие индивидуальных особенностей выполнения измерения разными исполнителями. Обеспечить одинаковую геометрию проб порошка в измерительной ячейке в условиях выполнения данной операции по существующей методике (засыпка оператором навески порошка в измерительную ячейку) практически невозможно.

Разработка автоматизированной установки для определения температуры воспламенения порошка металла

Важнейшей задачей при разработке новой установки и методики являлось увеличение точности измерения температуры воспламенения порошка металла. Данную задачу предлагалось решать путем применения новых методических подходов, изложенных в том числе в изобретении «Способ определения температуры самовоспламенения порошка металла» [3].

В соответствии с разработанным способом определения температуры воспламенения пробы анализируемого порошка металла помещают в печь и фиксируют момент их воспламенения. При этом печь, предварительно нагретую до температуры, превышающей температуру воспламенения порошка металла, опускают на тигли с пробами, закрепленные на кабельных термопарах. Момент воспламенения пробы фиксируют с помощью фотоэлектрического преобразователя и одновременно измеряют температуру порошка металла. Для устранения влияния конструктивных особенностей используемой установки по определению температуры воспламенения порошка, например, таких как тип устройства измерения температуры, массогабаритные параметры измерительных тиглей и нагревательной печи и т. д., производят ее предварительную калибровку с использованием контрольного образца с известной температурой фазового перехода, близкой к предполагаемой температуре воспламенения порошка металла.

Конструкция установки

Разработанная установка конструктивно представляет собой металлический корпус (1) с установленными в нем контроллерами движения шаговых двигателей, драйверами, блоками питания, аналого-цифровым преобразователем, измерителем — регулятором температуры (2), прибором контроля влажности и температуры внешней среды (3). На корпусе установки располагается печь (4), которая в зависимости от режима работы может находиться как в исходном положении (5), так и на рабочей площадке (8). Перемещение печи из исходного положения (5) на рабочую площадку (8) осуществляется автоматически при помощи модулей линейного перемещения (6) и шаговых двигателей (7). На рабочей площадке (8) установлены измерительные термопары (9) и тигли для проб порошка металла (10). Схема установки представлена на рис. 2.

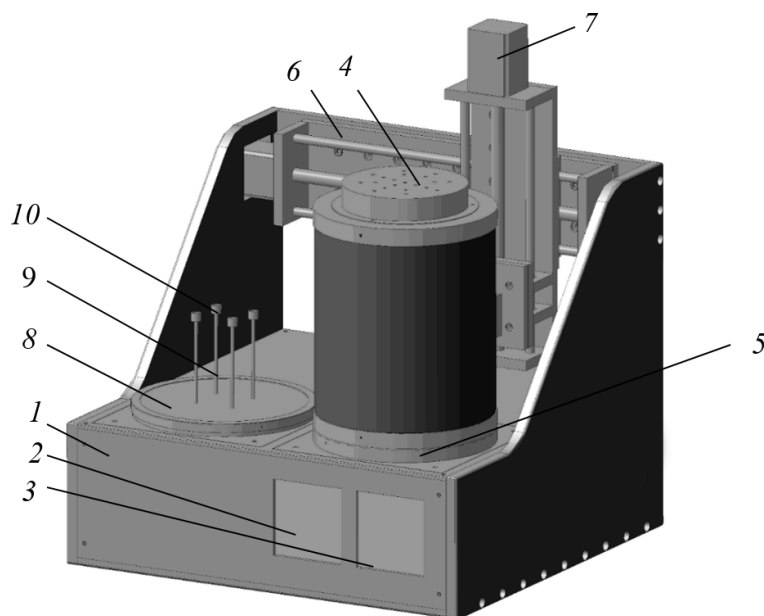


Рис. 2. Схема установки «Феникс»

Принципиальная схема установки приведена на рис. 3. Установка состоит из четырех функциональных блоков: блока управления нагревом печи; блока системы перемещений печи; блока регистрации данных; блока сбора и обработки данных.

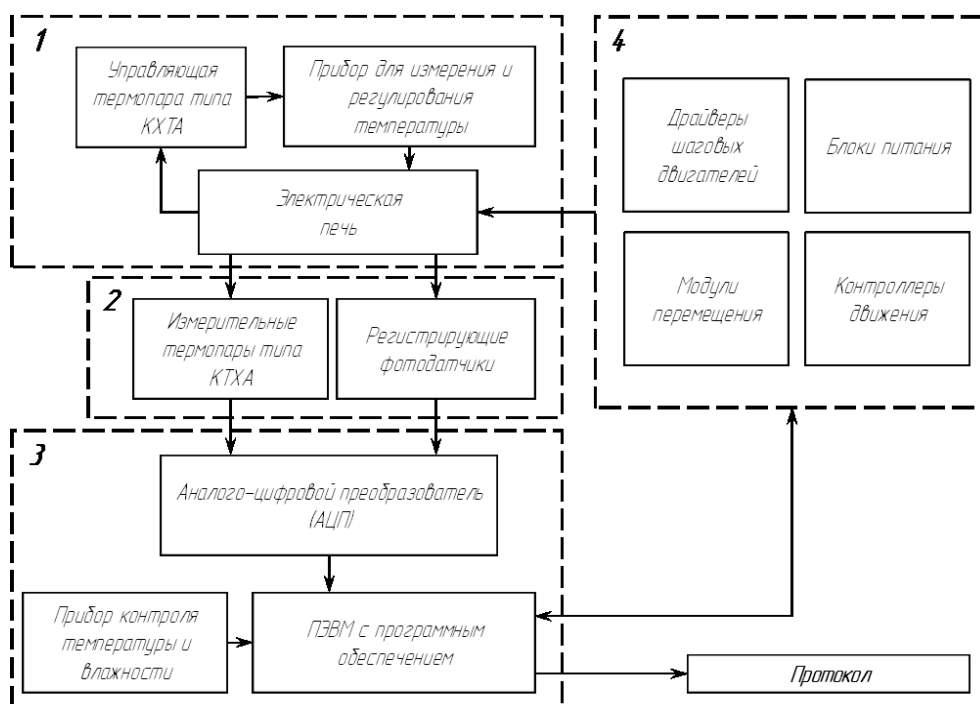


Рис. 3. Принципиальная схема установки «Феникс»:

1 — блок управления нагревом печи; 2 — блок регистрации данных; 3 — блок сбора и обработки данных; 4 — блок системы перемещения печи

Методика измерений. Сравнительный анализ результатов, получаемых по действующей и разработанной методикам

Разработка и создание установки «Феникс», в которой реализован способ определения температуры самовоспламенения порошка металла [3], стали основой для разработки методики измерений для автоматизированного определения температуры воспламенения порошка металла. Сравнение некоторых наиболее важных характеристик новой и действующей методик представлены в табл. 1.

Таблица 1

Сравнение некоторых характеристик методик

Характеристика	Действующая методика	Разработанная методика
Абсолютная погрешность измерения, °С	9,0	5,2
Время анализа, ч	~ 7	< 1
Масса материала, г	3	~ 0,2
Фиксация факта воспламенения	Визуально, оператором	Фотодатчик, обработка АЦП
Обработка результата	Оператором	Автоматически (программное обеспечение)
Формирование протокола	То же	То же

Типичный вид термограммы при определении температуры воспламенения порошка металла на установке «Феникс» представлен на рис. 4.

Для проведения предварительного сравнительного анализа результатов определения температуры воспламенения порошка металла, получаемых на автоматизированной установке по разработанной методике и по методике, действующей в производстве, был проведен набор экспериментальных данных на установке «Феникс» с использованием различных партий порошка циркония, выбор которых определялся значениями их температуры воспламенения, полученными по действующей методике, а именно: были выбраны порошки циркония с минимальной и максимальной температурами воспламенения из имеющихся, с температурой воспламенения, близкой к предельным значениям температурного диапазона, нормируемого требованиями технической документации, а также к среднему значению данного диапазона. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

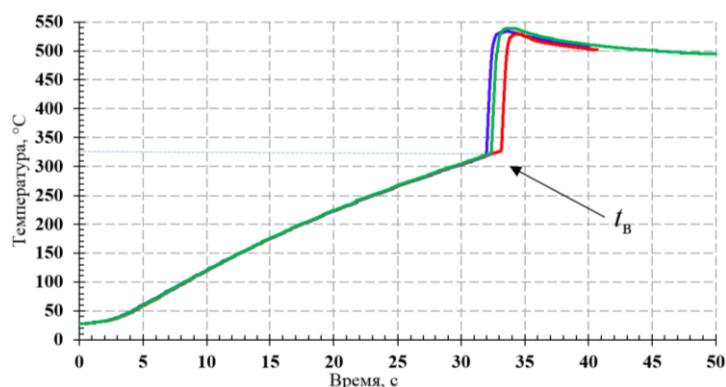


Рис. 4. Термограмма определения температуры воспламенения

Таблица 2

Результаты определения температуры воспламенения порошка циркония

№ пробы порошка металла	Температура воспламенения по действующей методике T_1 , °C	Температура воспламенения по разработанной методике T_2 , °C	$T_2 - T_1$, °C
1	235	235	0
2	346	349	3
3	> 350*	384	< 34
4	238	239	1
5	267	271	4
6	287	290	2
7	311	310	-1

* Максимальная температура, регистрируемая по действующей методике.

Представленные результаты, полученные для имеющихся в нашем распоряжении партий порошка циркония, позволяют сделать предварительное заключение о существовании корреляции между значениями температуры воспламенения, определяемой по действующей и новой методикам. По мере изготовления новых партий порошка циркония с требуемыми параметрами работа, направленная на получение статистических данных по определению температуры воспламенения порошка циркония с использованием двух методик, и их анализ будут продолжены.

Заключение

Разработанная установка и методика измерений для автоматизированного определения температуры воспламенения порошка металла позволяют повысить точность измерения температуры воспламенения, исключить воздействие на оператора вредных производственных факторов, значительно сократить трудозатраты, уменьшить расход дорогостоящего порошка металла, используемого для проведения измерения.

Разработанная установка «Феникс» и методика измерений для автоматизированного определения температуры воспламенения порошка металла проходят апробацию с целью внедрения в производство.

Список источников

1. Валеев С. М.-А., Гусев П. Т., Левченкова О. Н., Лещинская А. Г., Орлов В. М., Федорова Л. А., Ярошенко В. В. Технология порошка циркония: проблемы и решения // Труды КНЦ РАН. 2018. Т. 1. С. 242–247.
2. Бородовский А. А., Дудоров И. В. Исследование влияния способа подготовки образцов порошка циркония на его температуру воспламенения // Доклад на НТК «Молодежь в науке». Саров, 2017.
3. Дудоров И. В., Бородовский А. А., Коршунов К. В., Лещинская А. Г., Ярошенко В. В. Способ определения температуры самовоспламенения порошка металла. Изобретение. Патент РФ № 692399. 2019.

References

1. Valeev S. M.-A., Gusev P. T., Levchenkova O. N., Leschinskaya A. G., Orlov V. M., Fedorova L. A., Yaroshenko V. V. Tehnologiya poroshka cirkonia: problemy i reshenia [Technology of zirconium powder: issues and solutions]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra RAN* [Transactions of the Kola Science Centre of RAS], 2018, vol. 1, pp. 242–247. (In Russ.).

2. Borodovskiy A. A., Dudorov I. V. Issledovanie vlianiya sposoba podgotovki obrazcov poroshka cirkonia na ego temperature vosplamneniya [The determination of influence of sample preparing methodology on ignition temperature]. Doklad na NTK “Molodezh v nauke” [Report at the STC ‘Youth in Science’], Sarov, 2017. (In Russ.).
3. Dudorov I. V., Borodovskiy A. A., Korshunov K. V., Leschshinskaya A. G., Yaroshenko V. V. *Sposob opredeleniya temperaturi vosplamneniya poroshka metalla* [The method of determination of metal powder ignition temperature], patent RF no. 692399, 2019. (In Russ.).

Информация об авторах

А. А. Бородовский — научный сотрудник;
И. В. Дудоров — ведущий инженер-исследователь;
К. В. Коршунов — начальник научно-исследовательской группы;
А. Г. Лещинская — ведущий инженер-исследователь;
А. А. Стеньгач — начальник научно-исследовательской лаборатории;
В. В. Ярошенко — главный специалист.

Information about the authors

A. A. Andreevich Borodovskiy — staff scientist;
I. V. Dudorov — advanced research engineer;
K. V. Korshunov — head of research group;
A. G. Leschsinskaya — advanced research engineer;
A. A. Stengach — head of research group;
V. V. Yaroshenko — main specialist.

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 666.651.4
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.009

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ЗАДАННОГО ФАЗОВОГО И ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА В СИСТЕМЕ $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ ДЛЯ LTCC-ТЕХНОЛОГИИ

Дмитрий Игоревич Вершинин¹, Анастасия Михайловна Поскотинова², Никита Сергеевич Шургая³
^{1, 2, 3}Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия
¹D.I.Vershinin@yandex.ru

Аннотация

Получен порошок соединения $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ по спековой технологии. Установлено, что синтез при 1200 °С позволяет получить монофазный термически стабильный порошок с совершенной микроструктурой. Гранулометрический состав порошка после измельчения отвечает всем требованиям, предъявляемым к порошкам, используемым в технологии низкотемпературной сообжиговой керамики. Полученный порошок перспективен для создания на его основе таких микроэлектронных компонентов, как фильтры, резонаторы и монополи по технологии LTCC.

Ключевые слова:

керамические диэлектрики, LTCC, $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$, $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$, фазовые превращения, гранулометрический состав

Для цитирования:

Вершинин Д. И., Поскотинова А. М., Шургая Н. С. Получение порошков заданного фазового и гранулометрического состава в системе $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ для LTCC-технологии // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 56–60. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.009

Original article

OBTAINING POWDERS OF A SET PHASE AND GRANULOMETRIC COMPOSITION IN THE $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ SYSTEM FOR LTCC-TECHNOLOGY

Dmitry I. Vershinin¹, Anastasia M. Poskotinova², Nikita S. Shurgaya³
^{1, 2, 3}Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia
¹D.I.Vershinin@yandex.ru

Abstract

In this work, the powder of the compound $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ was obtained by sintering technology. It is established that the synthesis at 1200 °C allows to obtain a monophase thermally stable powder with a perfect microstructure. The granulometric composition of the powder after grinding meets all the requirements for powders used in the technology of low-temperature co-firing ceramics. The resulting powder is promising for creating microelectronic components based on it, such as filters, resonators and monopoles using LTCC technology.

Keywords:

ceramic dielectrics, LTCC, $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$, $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$, phase transformations, granulometric composition

For citation:

Vershinin D. I., Poskotinova A. M., Shurgaya N. S. Obtaining powders of a set phase and granulometric composition in the $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ system for LTCC-technology // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 56–60. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.009

Введение

Активное внедрение керамики в радиоэлектронные устройства стало возможно благодаря технологии низкотемпературного сообжига (LTCC), которая позволила снизить стоимость и улучшить характеристики электронных компонентов, таких как многослойные интегральные схемы, фильтры, резонаторы, монополи и др. [1, 2].

Низкотемпературная технология предполагает проведение обжига керамической составляющей и формирование прочного контакта между керамикой и металлизацией в одну стадию, то есть сообжиг керамики и металлизации. В качестве проводящего слоя используется серебро, золото, платина или их сплавы, при этом сообжиг производят при температурах ниже температуры плавления указанных металлов, как правило, ниже 961 °С. Поэтому используемая керамика должна спекаться также при температуре менее 961 °С.

Одной из тенденций при производстве электронных компонентов является их миниатюризация, которая зависит от относительной диэлектрической проницаемости материала ϵ_r [1, 2]. В связи с этим научные исследования направлены на синтез соединений, демонстрирующих значения $\epsilon_r \geq 20$ и при этом спекающихся при температуре менее 961 °С. Наиболее перспективными являются, например, соединения системы

$\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{TiO}_2$, в частности $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ [1–3]. Авторами [3] сообщается, что указанное соединение демонстрирует $\varepsilon_r = 25,6$, при этом температура спекания керамики на его основе составляет $1075\text{ }^\circ\text{C}$. Проблема недостаточно низкой температуры спекания керамики решается введением спекающих добавок, образующих жидкую фазу в ходе обжига [1, 2, 4–6]. Кроме этого, данное соединение имеет сложный оксидный состав и формирует широкий ряд твердых растворов, что сказывается на стехиометричности и термической стабильности соединения при его синтезе и дальнейшем спекании. Это, в свою очередь, может оказать негативное влияние на диэлектрические свойства керамики на его основе. Поэтому целесообразно исследовать ход фазообразований и определить условия синтеза соединения $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$, которые позволяют получить монофазный и при этом термически стабильный порошок. Имеется ряд работ [7–10], посвященных указанной проблеме, однако в них рассмотрен ход фазовых превращений в диапазоне температур $700\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$, при этом получаемые порошки следует считать крайне активными к дальнейшему спеканию. Целесообразно исследовать температурный интервал $900\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$, так как некоторое увеличение температуры синтеза способствует совершенствованию структуры порошков, то есть повышению их инертности при дальнейшем спекании при температурах менее $961\text{ }^\circ\text{C}$.

Таким образом целью работы являлось получение порошка $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ заданного фазового и гранулометрического состава по спековой технологии для разработки на его основе низкотемпературной обожженной керамики.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов для синтеза $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ использовали Li_2CO_3 , ZnO и TiO_2 в форме рутила квалификации «ч» и выше. Для равномерного распределения компонентов по объему порошки исходных компонентов в соответствии со стехиометрией и учетом потерь при прокаливании смешивали в валковой мельнице в фарфоровом барабане по мокрому способу с корундовыми мелющими телами в течение 24 ч. В качестве дисперсионной среды использовали ацетон, а соотношение порошок : мелющие тела составляло 1 : 2. После смешения, полученную суспензию высушивали при $75\text{ }^\circ\text{C}$, а порошок протирали через сито № 05 дважды.

Для исследования влияния температуры синтеза на фазовый состав шихты ее термообработку проводили в корундовых тиглях в свободной засыпке в камерной печи с карбидкремниевыми нагревателями. Синтез осуществляли при температурах $900\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$ с шагом $100\text{ }^\circ\text{C}$, выдержка при конечных температурах составляла 2–6 ч. После синтеза порошки дезагрегировали в фарфоровой ступке, а затем просеивали через сито № 05 два раза. По результатам рентгенофазового анализа (РФА), полученным на дифрактометре «ДРОН-3М», определяли фазовый состав порошков после термообработки и рассчитывали рентгеновскую плотность. Дополнительно фазовый состав синтезированных порошков изучали при помощи поляризационного микроскопа «Полам Р-211» иммерсионным методом. Изучение морфологии частиц синтезированных порошков проводили при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Микроскопические исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева.

Так как в производстве ЛТСС-керамики, в частности при ее формовании методом пленочного литья, используют порошки с площадью удельной поверхности $8000\text{ см}^2/\text{г}$ и более [1, 2, 6, 11], проводили измельчение порошков в валковой мельнице по мокрому способу в среде ацетона. Время помола составляло 24 ч, а отношение порошок : мелющие тела составляло 1 : 4. После измельчения суспензию высушивали и полученный порошок протирали через сито № 05. Распределение частиц по размерам изучали по результатам лазерной дифракции, полученным на дифрактометре Analysette 22, а площадь удельной поверхности рассчитывали из результатов, полученных методом газопроницаемости.

Результаты и их обсуждение

Результаты РФА для порошков, синтезированных при температурах $900\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$ и выдержке 4 ч, представлены на рис. 1. Согласно полученным данным, уже при температуре синтеза $900\text{ }^\circ\text{C}$ образование фазы $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ происходит в полной мере — 100 % порошка соответствуют искомому трехкомпонентному соединению. Увеличение температуры синтеза вплоть до $1200\text{ }^\circ\text{C}$ не приводит к изменению фазового состава. Рассчитываемая рентгеновская плотность (таблица) также возрастает с повышением температуры, за исключением синтеза при $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Кроме этого, согласно результатам оптической микроскопии, при температуре $1100\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается распад тройного соединения с формированием

вторичной фазы неизвестного состава по границам кристаллов $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ в количестве 2–3 %. Уменьшение или увеличение длительности выдержки до 2 и 6 ч соответственно при указанной температуре также приводит к понижению плотности. Формирование вторичных фаз в данном случае нежелательно, так как их наличие может негативно сказаться на диэлектрических свойствах материалов, получаемых в дальнейшем. При температуре 1200 °C вторичная фаза отсутствует, а рентгеновская плотность снова возрастает и достигает максимума. Таким образом, в диапазоне температур 1100–1200 °C происходит обратимый процесс распада соединения $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$.

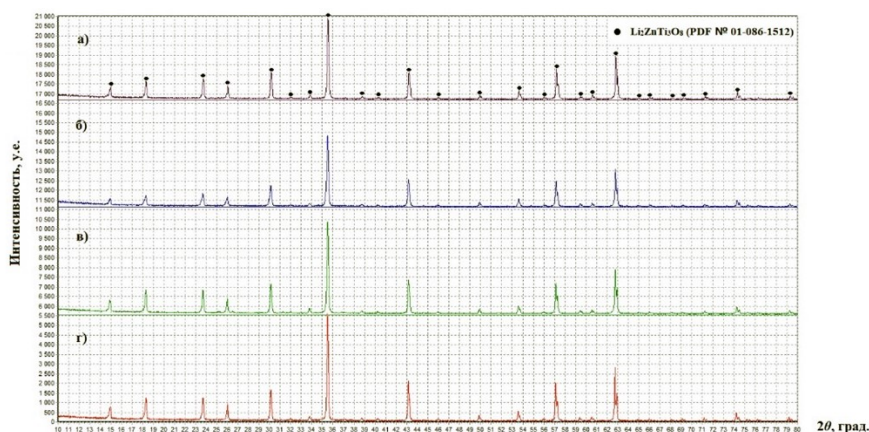


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа шихт для получения $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ после синтеза: *a* — при 900 °C; *b* — 1000 °C; *c* — 1100 °C; *z* — 1200 °C

Рассчитанные значения рентгеновской плотности для порошков, синтезированных при различных температурах

Условия синтеза	900 °C / 4 ч	1000 °C / 4 ч	1100 °C / 2 ч	1100 °C / 4 ч	1100 °C / 6 ч	1200 °C / 4 ч
$\rho_{\text{рентг}}, \text{Г/см}^3$	3,5945	3,5926	3,5926	3,5919	3,5840	3,6086

Результаты СЭМ для порошков после синтеза представлены на рис. 2. Согласно полученным результатам, увеличение температуры синтеза закономерно приводит к увеличению размера частиц. При температуре синтеза 900 °C (рис. 2, *a*) порошок представлен частицами неправильной формы, размер которых не превышает 2,5 мкм. Увеличение температуры синтеза до 1000 °C (рис. 2, *b*) приводит к незначительному увеличению размера частиц — до 1,0–3,0 мкм. Однако при дальнейшем увеличении температуры до 1100 °C (рис. 2, *в*) происходит значительное увеличение размера частиц до 3,0–6,0 мкм, а также их припекание, о чем свидетельствует наличие агрегатов с когерентными границами. Кроме этого, наблюдаются мелкие частицы осколькоатой формы, которые и могут быть частицами вторичной фазы. Повышение температуры до 1200 °C (рис. 2, *z*) приводит к крайне активной рекристаллизации с образованием кристаллов размером 20,0–40,0 мкм, при этом формируется внутрикристаллическая пористость.

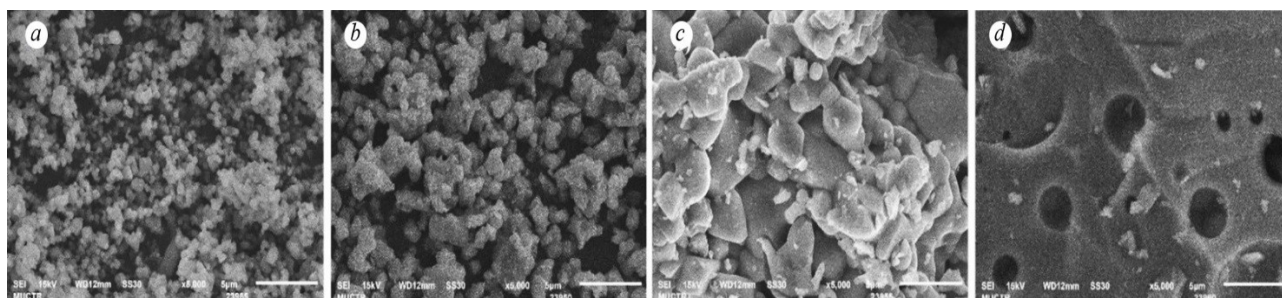


Рис. 2. Изображения микроструктуры порошков при увеличении 5000×, полученных: *a* — при 900 °C; *b* — 1000 °C; *в* — 1100 °C; *z* — 1200 °C

Таким образом, на этапе синтеза порошков заданного фазового состава установлено, что наиболее совершенной и устойчивой структурой обладают порошки $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$, полученные при температуре синтеза $1200\text{ }^\circ\text{C}$. При этом наблюдается активная рекристаллизация с формированием закрытой пористости, но в производстве ЛТСС-керамики используют порошки с площадью удельной поверхности $8000\text{ см}^2/\text{г}$ и более. В связи с этим, после синтеза порошков заданного фазового состава требовалось их измельчение.

Гранулометрический состав порошка, измельченного в течение 24 ч, представлен на рис. 3.

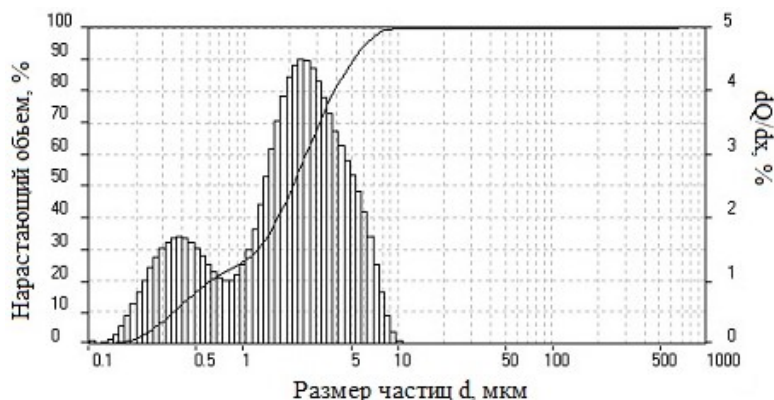


Рис. 3. Распределение частиц порошка $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ по размерам

Согласно полученным данным, распределение частиц по размерам имеет бимодальный характер, что в данном случае не критично. Фракционный состав порошка представлен преимущественно частицами от 1,0 до 5,2 мкм. При этом площадь удельной поверхности частиц составляет $9200\text{ см}^2/\text{г}$. Указанный гранулометрический состав полностью отвечает требованиям, предъявляемым к порошкам для ЛТСС-технологии.

Заключение

Исследован ход фазовых превращений в интервале $900\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$ при синтезе соединения $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ по спековой технологии. Установлено, что синтез при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ позволяет получить монофазный термически стабильный порошок с совершенной микроструктурой. Последующее измельчение спека позволяет сформировать гранулометрический состав порошка, отвечающий всем требованиям для шихт, используемых в технологии низкотемпературной обжигаемой керамики, а именно достичь площади удельной поверхности частиц $9200\text{ см}^2/\text{г}$. Полученный порошок перспективен для создания на его основе таких микроэлектронных компонентов, как фильтры, резонаторы и монополи по технологии ЛТСС.

Список источников

1. Sebastian M. T. Dielectric Materials for Wireless Communication. Elsevier Science. 2008. P. 688.
2. Imanaka Y. Multilayered low temperature cofired ceramics (LTCC) technology. Springer Science & Business Media, 2005. 252 p.
3. George S., Sebastian, M. T. Low-Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of $\text{Li}_2\text{ATi}_3\text{O}_8$ (A = Mg, Zn) Ceramics. International Journal of Applied Ceramic Technology. 2011. Vol. 8, Iss. 6. P. 1400–1407.
4. Черных В., Чигиринский С. Направления развития изделий из специальной керамики для производства электронной техники в России. ЗАО Остек степень интеграции. 2012. № 7. С. 4–7.
5. Кондратюк Р. ЛТСС — низкотемпературная совместно обжигаемая керамика. Наноиндустрия. 2011. № 2. С. 26–30.
6. Imanaka Y. Material Technology of LTCC for High Frequency Application // Material Integration. 2002. Vol. 15, № 12. P. 44–48.
7. Liu C. Y. et al. Influence of B_2O_3 additive on microwave dielectric properties of $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ ceramics for LTCC applications // International Journal of Applied Ceramic Technology. 2013. Iss. 10. P. E49–E56.
8. Zitani M. K. et al. Microstructural and microwave dielectric properties of LZT ($\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$) ceramics sintered in presence of bismuth borate glass for LTCC applications // Ceramics International. 2018. Iss. 44, № 4. P. 4016–4026.
9. Hou M. et al. Low-temperature firing and microwave dielectric properties of LBS glass-added $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ ceramics with TiO_2 // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2012. № 23. P. 1722–1727.
10. Хусаинов И. Н., Вершинин Д. И., Макаров Н. А. Влияние условий синтеза на фазовый состав порошков в системе $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34, № 5. С. 100–102.
11. Arun S., Sebastian M. T., Surendran K. P. $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ based high K LTCC tapes for improved thermal management in hybrid circuit applications // Ceramics International. 2017. V. 43, № 7. P. 5509–5516.

References

1. Sebastian M. T. *Dielectric Materials for Wireless Communication*. Elsevier Science, 2008, p. 688.
2. Imanaka Y. *Multilayered low temperature cofired ceramics (LTCC) technology*. Springer Science & Business Media, 2005. 252 p.
3. George S., Sebastian, M. T. Low-Temperature Sintering and Microwave Dielectric Properties of $\text{Li}_2\text{ATi}_3\text{O}_8$ (A=Mg, Zn) Ceramics. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2011, vol. 8, iss. 6, pp. 1400–1407.
4. Chernikh V., Chigirinskiy S. *Napravleniya razvitiya izdeliy iz specialnoy keramiki dlya proizvodstva elektronnoy tekhniki v Rossii* [Directions of developing products on the basis of special ceramics for electronic technique in Russia], *OSTEK stepen' integracii*, 2012, no. 7, pp. 4–7 (In Russ.).
5. Kondratyuk R. LTCC — nizkotemperaturnaya sovmestno obzigaemaya keramika [LTCC — low temperature cofirable ceramic]. *Nanoindustrija* [Nanoindustry], 2011, no. 2, pp. 26–30 (In Russ.).
6. Imanaka Y. Material Technology of LTCC for High Frequency Application. *Material Integration*, 2002, vol. 15, no. 12, pp. 44–48.
7. Liu C. Y. et al. Influence of B_2O_3 additive on microwave dielectric properties of $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ ceramics for LTCC applications. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2013, Iss. 10, pp. E49–E56.
8. Zitani M. K. et al. Microstructural and microwave dielectric properties of LZT ($\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$) ceramics sintered in presence of bismuth borate glass for LTCC applications. *Ceramics International*, 2018, iss. 44, no. 4, pp. 4016–4026.
9. Hou M. et al. Low-temperature firing and microwave dielectric properties of LBS glass-added $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ ceramics with TiO_2 . *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2012, no. 23, pp. 1722–1727.
10. Khusainov I. N., Vershinin D. I., Makarov N. A. Vliyanie usloviy sinteza na fazoviy sostav poroshkov v sisteme $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ [The influence of synthesis conditions on the phase composition of powders in the $\text{Li}_2\text{O-ZnO-TiO}_2$ system]. *Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii* [Successes in chemistry and chemical technology], 2020, vol. 34, no. 5, pp. 100–102 (In Russ.).
11. Arun S., Sebastian M. T., Surendran K. P. $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ based high K LTCC tapes for improved thermal management in hybrid circuit applications. *Ceramics International*, 2017, vol. 43, no. 7, pp. 5509–5516.

Информация об авторах

Д. И. Вершинин — ассистент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

А. М. Поскотнинова — обучающаяся 3-го курса бакалавриата;

Н. С. Шургая — обучающийся 3-го курса бакалавриата.

Information about the authors

D. I. Vershinin — prof. assistant of Department of Chemical Technology of Ceramic and Refractories;

A. M. Poskotinova — student;

N. S. Shurgaya — student.

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 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.010

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ТИТАНА В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Дарья Аркадьевна Ветрова¹, Сергей Александрович Кузнецов²

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

¹*d.vetrova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2449-6042>*

²*s.kuznetsov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3578-6352>*

Аннотация

Методом циклической вольтамперометрии изучено электрохимическое поведение титана и влияние катионов щелочноземельных металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+}) на кинетику переноса заряда редокс-пары $Ti(IV)/Ti(III)$ в хлоридно-фторидных расплавах различного состава. Рассчитаны стандартные константы скорости переноса заряда и энергии активации процесса переноса заряда.

Ключевые слова:

расплавы, комплексы титана, циклическая вольтамперометрия, квазиобратимый процесс, стандартные константы скорости переноса заряда

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-2022-0017.

Государственное задание по теме научно-исследовательской работы № FMEZ-2022-0017.

Для цитирования:

Ветрова Д. А., Кузнецов С. А. Электрохимическое поведение титана в хлоридно-фторидных расплавах различного состава в присутствии катионов щелочноземельных металлов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 61–66. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.010

Original article

TITANIUM ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR IN CHLORIDE-FLUORIDE MELTS OF DIFFERENT COMPOSITIONS IN THE PRESENCE OF ALKALINE EARTH METAL CATIONS

Daria A. Vetrova¹, Sergey A. Kuznetsov²

^{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*d.vetrova@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2449-6042>*

²*s.kuznetsov@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3578-6352>*

Abstract

The electrochemical behavior of titanium and the influence of alkali earth metal cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+}) on the charge transfer kinetics of the $Ti(IV)/Ti(III)$ redox couple were studied by cyclic voltammetry method in chloride-fluoride melts of different composition. Standard rate constants of charge transfer and the activation energies of the charge transfer process were calculated.

Keywords:

melts, titanium complexes, cyclic voltammetry, quasi-reversible process, standard rate constant of charge transfer

Acknowledgments:

the article was prepared 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-2022-0017.

State task on the topic of research No FMEZ-2022-0017.

For citation:

Vetrova D. A., Kuznetsov S. A. Titanium electrochemical behavior in chloride-fluoride melts of different compositions in the presence of alkaline earth metal cations // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 61–66. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.010

Введение

Титан является одним из наиболее молодых конструкционных материалов, широко применяемых в промышленности. Вместе с тем, более широкому использованию титана в современной технике препятствует его высокая себестоимость, вследствие многостадийности и сложности промышленных методов его производства. Поэтому многочисленные исследования посвящены разработке новых методов

получения металлического титана и соединений на его основе, одним из которых является электролиз расплавов [1–7]. Однако сложность поведения титаносодержащих расплавов обуславливает необходимость тщательного изучения свойств титана в расплавленных электролитах различного состава [2–7].

Исследования электрохимического поведения титана в хлоридно-фторидных расплавах [4–7] показали, что процесс электровосстановления комплексов Ti(IV) до металла протекает в две последовательные стадии: перезаряд Ti(IV) до Ti(III) с образованием растворимого продукта и дальнейшее восстановление Ti(III) до Ti.

В настоящей работе изучалось электрохимическое поведение титана в расплавах (NaCl-KCl)_{экр}-NaF(10 мас. %)-K₂TiF₆, KCl-KF(10 мас. %)-K₂TiF₆ и CsCl-CsF(10 мас. %)-K₂TiF₆ и влияние добавок катионов щелочноземельных металлов (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ и Ba²⁺) на кинетику переноса заряда в указанных расплавах.

Результаты

Исследования проводились методом циклической вольтамперометрии с помощью динамической электрохимической лаборатории VoltaLab 40 с программным обеспечением VoltaMaster 4. Скорость развертки потенциала (v) варьировалась от 0,1 до 2,0 В·с⁻¹. В качестве рабочего электрода и квазиэлектрода сравнения использовались стержни из стеклоуглерода (СУ-2000) диаметром 2,0 мм. Контейнером для расплава служил тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000, который одновременно являлся вспомогательным электродом. Температура изменялась в диапазоне 973–1173 К.

Соли готовились по следующей методике: хлориды щелочных металлов перекристаллизовывали, смешивали в необходимом соотношении и помещали в кварцевую реторту, которую вакуумировали при постепенном ступенчатом нагревании, после чего заполняли аргоном и расплавляли электролит. Фториды щелочных металлов очищались двойной направленной кристаллизацией из расплава. Гексафторотитанат калия получали с помощью перекристаллизации из растворов плавиковой кислоты исходного продукта марки «ч». Соли магния, бария, кальция и стронция сушили в вакуумном шкафу при температуре 423 К в течение 24 ч. Хлорид стронция дополнительно нагревали до температуры 823 К в вакууме с последующим медленным охлаждением.

Типичные вольтамперные кривые для редокс-пары Ti(IV)/Ti(III), полученные на стеклоуглеродном электроде в расплаве CsCl-CsF(10 мас. %)-K₂TiF₆-BaF₂, представлены на рис. 1.

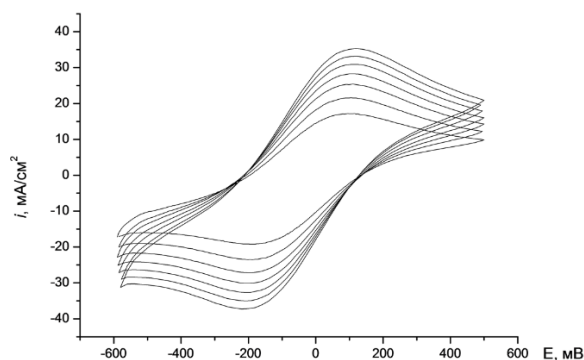


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы расплава CsCl-CsF(10 мас. %)-K₂TiF₆-BaF₂ ($C(K_2TiF_6) = 1,72 \cdot 10^{-4}$ моль·см⁻³), $T = 1023$ К. Скорости поляризации (В·с⁻¹): 0,5; 0,75 (внутренняя кривая); 1,0; 1,25; 1,5; 1,75; 2,0 (наружная)

Стандартные константы скорости переноса заряда были рассчитаны по методу Николсона [8], справедливому для квазиобратимых процессов. Для определения диапазона скоростей поляризации, при которых процесс



является квазиобратимым, были изучены зависимости тока и потенциала катодного пика от скорости поляризации (рис. 2). Согласно диагностическим критериям вольтамперометрии [9], отклонение экспериментальных точек от прямой на рис. 2, *a* указывает на квазиобратимость процесса (1), что подтверждается и криволинейной зависимостью потенциала пика от логарифма скорости поляризации (рис. 2, *б*).

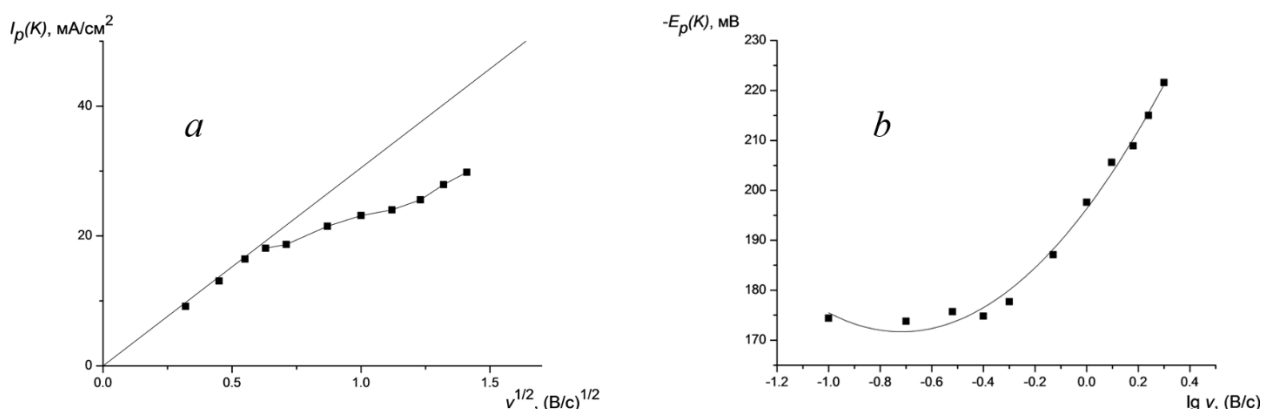


Рис. 2. Зависимость тока пика (а) и потенциала пика (б) электровосстановления Ti(IV) до Ti(III) от скорости поляризации в расплаве CsCl-CsF(10 мас. %)-K₂TiF₆ ($C(K_2TiF_6) = 1,72 \cdot 10^{-4}$ моль·см⁻³), $T = 1023$ К

Полученные в разных расплавах диапазоны скоростей поляризации, при которых процесс перезаряда комплексов титана является квазиобратимым, представлены в табл. 1. Во всех случаях при введении добавок сильнополяризующих катионов в исходный расплав область квазиобратимости не изменялась.

Таблица 1

Область квазиобратимости процесса перезаряда комплексов титана в расплавах различного состава

Расплав	$v, \text{В} \cdot \text{с}^{-1}$
(NaCl-KCl) _{экв} -NaF(10 мас. %)-K ₂ TiF ₆	$1,0 < v \leq 2,0$
KCl-KF(10 мас. %)-K ₂ TiF ₆	$0,75 < v \leq 2,0$
CsCl-CsF(10 мас. %)-K ₂ TiF ₆	$0,75 \leq v \leq 2,0$

Методика расчета стандартных констант скорости переноса заряда (k_s) подробно описана в работах [6–8]. В расчетах использовались коэффициенты диффузии, определенные в исследованиях [4–7]. Полученные значения k_s представлены в табл. 2.

Полученные значения стандартных констант скорости переноса заряда редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) для всех изученных расплавов не зависят от скорости поляризации и уменьшаются при переходе от расплава NaCl-KCl-NaF к расплавам KCl-KF и CsCl-CsF. Возрастание значений с повышением температуры обусловлено ростом числа частиц с энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера [10].

Таблица 2

Стандартные константы скорости переноса заряда редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в хлоридно-фторидных расплавах различного состава

Расплав	$v, \text{В} \cdot \text{с}^{-1}$	$k_s, \text{см}^2/\text{с}$				
		973 К	1023 К	1073 К	1123 К	1173 К
(NaCl-KCl) _{экв} -NaF(10 мас. %)-K ₂ TiF ₆ ($C(K_2TiF_6) = 2,87 \cdot 10^{-4}$ моль·см ⁻³)	0,75	0,0145	0,0174	0,0279	0,0350	
	1	0,0146	0,0176	0,0276	0,0347	
	1,5	0,014	0,0176	0,0278	0,0348	
	2	0,014	0,018	0,0274	0,0349	
KCl-KF(10 мас. %)-K ₂ TiF ₆ ($C(K_2TiF_6) = 1,22 \cdot 10^{-4}$ моль·см ⁻³)	0,75			0,016	0,0194	0,0339
	1			0,016	0,0202	0,0338
	1,5			0,0161	0,0200	0,0347
	2			0,0159	0,0197	0,0344
CsCl-CsF(10 мас. %)-K ₂ TiF ₆ ($C(K_2TiF_6) = 1,85 \cdot 10^{-4}$ моль·см ⁻³)	0,75	0,0049	0,0093	0,0141	0,0184	
	1	0,0046	0,0094	0,0139	0,0181	
	1,5	0,0051	0,0095	0,0142	0,0184	
	2	0,00502	0,0097	0,0138	0,0183	

Энергии активации процесса переноса заряда рассчитывались на основании эмпирических зависимостей стандартных констант скорости переноса заряда от температуры (рис. 3). Значения энергий активации приведены в табл. 3.

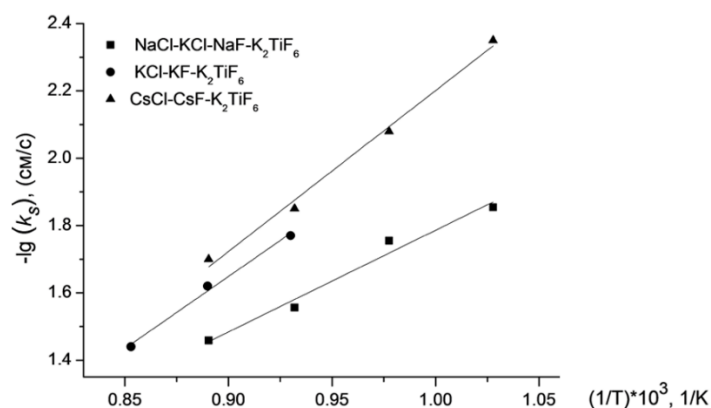


Рис. 3. Зависимость $\lg k_s$ от температуры

Таблица 3

Энергия активации переноса заряда в расплавах различного состава при введении в них катионов щелочноземельных металлов

Катион	$E_a, \text{кДж/моль}$		
	(NaCl-KCl) _{экв} -NaF(10 мас. %)-K ₂ TiF ₆	KCl-KF(10 мас. %)-K ₂ TiF ₆	CsCl-CsF(10 мас. %)-K ₂ TiF ₆
	64 ± 9	80 ± 15	88 ± 17
Mg ²⁺	21 ± 4	22 ± 4	37 ± 7
Ca ²⁺	25 ± 5	26 ± 5	42 ± 9
Sr ²⁺	24 ± 4	28 ± 5	53 ± 9
Ba ²⁺	19 ± 3	33 ± 7	75 ± 11

Исследование влияния сильнополяризующих катионов (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ и Ba²⁺) на кинетику переноса заряда редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) показало, что, при введении добавок солей щелочноземельных металлов в исходный расплав, k_s возрастают по мере увеличения мольного отношения катионов щелочноземельного металла к титану (рис. 4). При определенном отношении Me²⁺/Ti значения k_s достигают максимума, а затем уменьшаются при дальнейшем возрастании концентрации катионов Me²⁺ в расплаве. Увеличение значений k_s может быть связано с вытеснением катионов щелочных металлов из второй координационной сферы комплексов титана, что приводит к уменьшению прочности фторидных комплексов титана. Далее, вероятно, происходит увеличение вязкости солевого расплава, что влечет за собой уменьшение коэффициентов диффузии и, следовательно, уменьшение k_s . Аналогичные зависимости получены для всех солевых систем с добавками щелочноземельных металлов.

На рисунке 5 показаны зависимости максимальных значений k_s от ионного потенциала катионов щелочноземельных металлов для хлоридно-фторидных расплавов различного состава. Во всех случаях установлена прямолинейная зависимость. Из рис. 5 видно, что константы скорости переноса заряда возрастают с увеличением ионного потенциала катиона добавки и имеют большие значения для расплава на основе эквимольной смеси NaCl-KCl, уменьшаясь при переходе к расплавам KCl-KF и CsCl-CsF.

Были получены температурные зависимости максимальных значений стандартных констант скорости переноса заряда в солевых системах с добавками катионов щелочноземельных металлов и на их основе рассчитаны энергии активации процесса переноса заряда. Полученные результаты представлены в табл. 3. Величины энергий активации для расплавов с добавками щелочноземельных металлов существенно меньше энергии активации в исходных системах для всех изученных расплавов и имеют тенденцию к уменьшению при переходе от катионов с меньшим ионным потенциалом к катионам с большим ионным потенциалом.

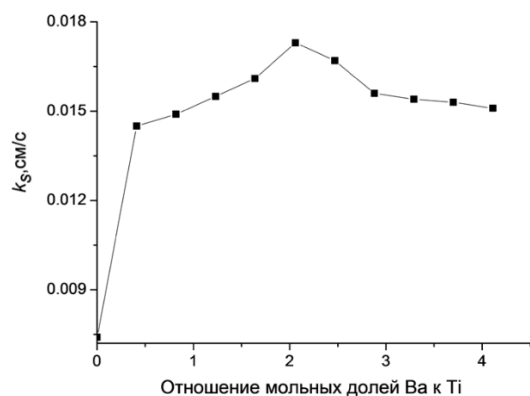


Рис. 4. Зависимость k_s от мольного отношения $Ba^{2+}/Ti(IV)$ в расплаве $CsCl-CsF(10 \text{ мас. \%})-K_2TiF_6-BaF_2$. Скорость поляризации $1,5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, $T = 1073$

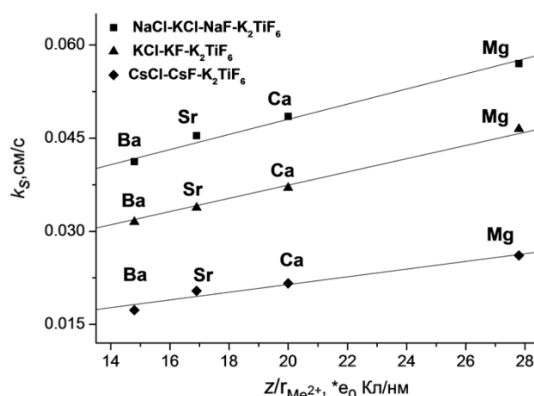


Рис. 5. Зависимости максимальных значений стандартных констант скорости переноса заряда от ионного потенциала катионов щелочноземельных металлов в расплавах $CsCl-CsF(10 \text{ мас. \%})-K_2TiF_6$, $KCl-KF(10 \text{ мас. \%})-K_2TiF_6$ и $(NaCl-KCl)_{эвб}-NaF(10 \text{ мас. \%})-K_2TiF_6$. $T = 1073 \text{ К}$

Таким образом, стандартные константы скорости переноса заряда уменьшаются, а значения энергии активации увеличиваются при переходе от расплава $(NaCl-KCl)_{эвб}-NaF(10 \text{ мас. \%})-K_2TiF_6$ к расплавам $KCl-KF(10 \text{ мас. \%})-K_2TiF_6$ и $CsCl-CsF(10 \text{ мас. \%})-K_2TiF_6$ как в системах без добавок, так и в системах с добавками катионов щелочноземельных металлов. Полученные результаты согласуются с теорией элементарного акта переноса заряда [11], согласно которой более прочные комплексы требуют большей энергии реорганизации, а процесс переноса заряда протекает с меньшей скоростью.

Список источников

1. Лебедев В. А., Рогожников Д. А. *Металлургия титана*. Екб.: УрФУ, 2015. 194 с.
2. Шаповал В. И., Заруцкий И. В., Малышев В. В., Ускова Н. Н. Современные проблемы электрохимии титана и бора, синтеза диборида титана и его интерметаллидов в ионных расплавах. // *Успехи химии*. — 1999. — Т. 68, № 11. — С. 1015–1027.
3. Lantelme F., Kuroda K., Barhoun A. Electrochemical and thermodynamic properties of titanium chloride solutions in various alkali chloride mixtures // *Electrochim. Acta*. 1998. Vol. 44. P. 421–431.
4. Sequeira C. A. Chronopotentiometric study of titanium in molten $NaCl + KCl + K_2TiF_6$ // *J. Electroanal. Chem.* 1988. V. 239, № 1–2. P. 203–208.
5. Polyakova L. P., Taxil P., Polyakov E. G. Electrochemical behaviour and codeposition of titanium and niobium in chloride–fluoride melts // *Alloys and Compd.* 2003. vol. 359. P. 244–255.
6. Vetrova D. A., Kuznetsov S. A. Electrochemical behavior of titanium complexes in the $KCl-KF$ melt with additions of alkaline earth metal cations // *J. Electrochem. Soc.* 2021. V. 168, № 3. P. 036517.
7. Vetrova D. A., Kuznetsov S. A. Charge transfer kinetics of the $Ti(IV)/Ti(III)$ redox couple in the cesium chloride-cesium fluoride melt with addition of alkaline earth metal cations // *ECS Trans.* 2022. V. 109, № 14. P. 95–113.
8. Nicholson R. S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics // *Anal. Chem.* 1965. V. 37, № 11. P. 1351–1355.
9. Nicholson R. S., Shain J. Theory of stationary electrode polarography // *Anal. Chem.* 1964. V. 36, № 4. P. 706–723.
10. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. *Введение в электрохимическую кинетику*. М.: Высшая школа, 1975. 416 с.
11. Кришталек Л. И. *Электродные реакции. Механизм элементарного акта*. М.: Наука, 1982. 224 с.

References

1. Lebedev V. A., Rogozhnikov D. A. *Metallurgiya titana* [Titanium metallurgy]. Yekaterinburg, UrFU Publ., 2018, 194 p. (In Russ.).
2. Shapoval V. I., Zarutskiy I. V., Malyshev V. V., Uskova N. N. Sovremennye problemy elektrokimii titana i bora, sinteza diborida titana i ego intermetallidov v ionnyh rasplavah [Modern problems of titanium and boron electrochemistry, synthesis of titanium diboride and its intermetallides in ionic melts]. *Uspekhi Khimii* [Advances in Chemistry], 1999, vol. 68, no. 11, pp. 1015–1027.
3. Lantelme F., Kuroda K., Barhoun A. Electrochemical and thermodynamic properties of titanium chloride solutions in various alkali chloride mixtures. *Electrochim. Acta*, 1998, no. 44, pp. 421–431.
4. Sequeira C. A. Chronopotentiometric study of titanium in molten $NaCl + KCl + K_2TiF_6$. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, vol. 239, no. 1–2, pp. 203–208.
5. Polyakova L. P., Taxil P., Polyakov E. G. Electrochemical behaviour and codeposition of titanium and niobium in chloride–fluoride melts. *Alloys and Compd.*, 2003, vol. 359, pp. 244–255.
6. Vetrova D. A., Kuznetsov S. A. Electrochemical behavior of titanium complexes in the $KCl-KF$ melt with additions of alkaline earth metal cations. *J. Electrochem. Soc.*, 2021, vol. 168, no. 3, 036517.
7. Vetrova D. A., Kuznetsov S. A. Charge transfer kinetics of the $Ti(IV)/Ti(III)$ redox couple in the cesium chloride-cesium fluoride melt with addition of alkaline earth metal cations. *ECS Trans.*, 2022, vol. 109, no. 14, pp. 95–113.

8. Nicholson R. S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics. *Anal. Chem.*, 1965, vol. 37, no. 11, pp. 1351–1355.
9. Nicholson R. S., Shain J. Theory of stationary electrode polarography. *Anal. Chem.*, 1964, vol. 36, no. 4, pp. 706–723.
10. Damaskin B. B., Petriy O. A. *Vvedenie v elektrokhimicheskuyu kinetiku* [Introduction of electrochemical kinetics]. Moscow, Vysshaya Shkola Publ., 1975, 416 p. (In Russ.).
11. Krishtalik L. I. *Elektrodnye reaktsii. Mekhanizm elementarnogo akta* [Electrode reactions. Mechanism of elementary act]. Moscow, Nauka, 1982, 224 p. (In Russ.).

Информация об авторах

Д. А. Ветрова — аспирант, младший научный сотрудник;

С. А. Кузнецов — доктор химических наук, директор.

Information about the authors

D. A. Vetrova — Graduate Student, Researcher;

S. A. Kuznetsov — Dr. Sc. (Chemistry), Director.

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 54.056 + 54.058
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.011

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ^{177}Lu И СОПУТСТВУЮЩИХ РАДИОНУКЛИДНЫХ ПРИМЕСЕЙ

**Андрей Николаевич Гурин¹, Елена Тихоновна Чакрова², Зоя Владимировна Медведева³,
Светлана Геннадьевна Солонинкина⁴, Василий Аркадиевич Захаров⁵,
Елена Константиновна Кулакова⁶, Илона Валерьевна Матвеева⁷**

¹⁻⁶Институт ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан, Алматы, Казахстан
⁷Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
Автор, ответственный за переписку: Андрей Николаевич Гурин, gurin.andrey@inp.kz

Аннотация

Радиоактивные изотопы редкоземельных элементов (РЗЭ) находят все возрастающее применение в ядерной медицине для диагностических и терапевтических целей, так как обладают эффективными ядерно-физическими свойствами. Семнадцать элементов побочной подгруппы III группы Периодической таблицы химических элементов Д. И. Менделеева с атомными номерами 21, 39, 57, 58–71 (скандий, иттрий, лантан и 14 лантаноидов) составляют редкоземельные элементы. С каждым годом все больше внимания уделяется радиоактивному изотопу лютеция ^{177}Lu , наиболее перспективному для использования в терапевтических средствах нового поколения, в том числе для клеточной терапии онкологических заболеваний. Преимущества ^{177}Lu определяются его ядерными характеристиками: оптимальная глубина проникновения в человеческие ткани при радиотерапии малых опухолей и малая лучевая нагрузка на здоровые органы обеспечиваются максимальной энергией β -излучения 496 кэВ, наличие низкоэнергетического γ -излучения 113 кэВ позволяет проводить контроль за процессом лечения, период полураспада 6,71 дня делает возможной транспортировку препаратов с ^{177}Lu на значительные расстояния.

Для определения удельной активности ^{177}Lu и сопутствующих радионуклидных примесей при облучении на реакторе ВВР-К была проведена оценка прямого способа изотопа ^{177}Lu , также проанализированы ядерно-физические характеристики по литературным данным. Данная исследовательская работа позволяет оценить возможность получения ^{177}Lu по реакции (n, γ) на реакторе ВВР-К из природной и обогащенной мишени лютеция.

Ключевые слова:

редкоземельные изотопы, исследовательский реактор ВВР-К, нейтронное излучение, лютеций-177

Благодарности:

исследование было профинансировано Комитетом по науке Министерства образования и науки Республики Казахстан (программа № BR10965174).

Для цитирования:

Определение удельной активности ^{177}Lu и сопутствующих радионуклидных примесей / А. Н. Гурин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 67–73. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.011

Original article

DETERMINATION OF THE SPECIFIC ACTIVITY OF ^{177}Lu AND ASSOCIATED RADIONUCLIDE IMPURITIES

**Andrey N. Gurin¹, Elena T. Chakrova², Zoya V. Medvedeva³, Svetlana G. Soloninkina⁴,
Vasily A. Zakharov⁵, Elena K. Kulakova⁶, Ilona V. Matveyeva⁷**

¹⁻⁶Institute of Nuclear Physics of the Ministry of Energy of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan
⁷After Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
Corresponding author: Andrey N. Gurin, gurin.andrey@inp.kz

Abstract

Radioactive isotopes of rare earth elements (REE) are increasingly used in nuclear medicine for diagnostic and therapeutic purposes as they have effective nuclear physical properties. Seventeen elements of the secondary subgroup of group III of the periodic table of chemical elements of D.I. Mendeleev with atomic numbers 21, 39, 57, 58-71: scandium, yttrium, lanthanum and 14 lanthanides make up rare earth elements. Every year more and more attention is paid to the radioactive isotope of lutetium ^{177}Lu , the most promising for use in therapeutic agents of a new generation, including for cell therapy of oncological diseases. The advantages of ^{177}Lu are determined by its nuclear characteristics: the optimal depth of penetration into human tissues during radiotherapy of small tumors and low radiation load on healthy organs are provided due to the maximum energy of beta radiation of 496 keV, the presence of low-energy gamma radiation of 113 keV allows monitoring the treatment process, the half-life of 6.71 days makes it possible to transport drugs from ^{177}Lu to significant distances.

To determine the specific activity of ^{177}Lu and associated radionuclide impurities during irradiation at the reactor of the WWR-K, an assessment of the direct method of the ^{177}Lu isotope and an analysis of the nuclear physical characteristics according to the literature data were carried out. This research work allows us to evaluate the possibility of obtaining ^{177}Lu by reaction (n, γ) at the WWR-K reactor from a natural and enriched lutetium target.

Keywords:

rare-earth isotopes, WWR-K research reactor, neutron irradiation, lutetium-177

Acknowledgments:

the study was funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (program No. BR10965174).

For citation:

Determination of the specific activity of ^{177}Lu and associated radionuclide impurities / A. N. Gurin [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 67–73. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.011

Введение

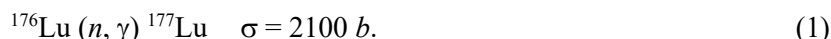
^{177}Lu с периодом полураспада ($T_{1/2}$) 6,89 сут одновременно излучает элементарные β -частицы, имеющие энергии 0,421 и 0,133 МэВ, и гамма-лучи (γ), имеющие энергии 208 и 113 кэВ. Поэтому, поскольку ^{177}Lu одновременно испускает β -частицы, пригодные для медицинского лечения, и γ -лучи, пригодные для получения изображения, он является идеальным радиоактивным изотопом, с помощью которого одновременно могут быть осуществлены медицинское лечение и получение изображения.

^{177}Lu представляет собой один из радиоактивных изотопов, образующихся в ядерном реакторе. Его получают с помощью процесса непосредственного образования, при котором осуществляют нейтронное облучение обогащенной ^{176}Lu -мишени для образования ^{177}Lu в соответствии с реакцией $^{176}\text{Lu}(n, \gamma)^{177}\text{Lu}$, или с помощью процесса непрямого образования, при котором обогащенную ^{176}Yb -мишень используют в качестве исходного материала в соответствии с реакцией $^{176}\text{Yb}(n, \gamma)^{177}\text{Yb}(\beta^- \rightarrow)^{177}\text{Lu}$ [1].

При непрямом процессе образования ^{177}Yb получают с помощью реакции (n, γ) в ходе нейтронного облучения мишени, обогащенной ^{176}Yb , и при этом ^{177}Yb с периодом полураспада 1,9 ч превращается в ^{177}Lu вследствие распада. По существу, путем химического выделения ^{177}Lu из Yb в ходе нейтронного облучения можно получать свободный от носителя ^{177}Lu , имеющий удельную радиоактивность до $1,1 \times 10^5$ Ки/г. Предполагается, что свободный от носителя ^{177}Lu , имеющий высокую удельную радиоактивность, будет иметь повышенную ценность как медикамент для современной радиоиммунотерапии рака предстательной железы, рака молочной железы и т. д., вследствие чего возрастает потребность в обогащенных ^{176}Yb -мишенях в качестве исходного материала, свободного от носителя ^{177}Lu [2].

Существует два альтернативных практических пути получения ^{177}Lu , а именно прямой путь, основанный на облучении мишени лютеция нейтронами, и косвенный путь, основанный на облучении мишени иттербия нейтронами с последующим радиохимическим отделением ^{177}Lu от изотопов иттербия. Оба пути изучались и обсуждались в последние годы.

Прямое получение ^{177}Lu :



Данный метод наиболее предпочтительнее, так как ^{176}Lu имеет сравнительно большое значение сечения реакции, ^{177}Lu может быть получен напрямую с высокой специфичной активностью при облучении нейтронами ^{176}Lu на ядерном реакторе.

Вследствие эффективного значения сечения, реакция активации выше расчетных значений. При облучении мишени ^{176}Lu в результате конкурирующей реакции образуется изомер $^{176}\text{Lu}(n, \gamma)^{177m}\text{Lu}$, который снижает радионуклидную чистоту ^{177}Lu , подготовку получения, утилизацию отходов в клиниках. В природной смеси изотопов ^{176}Lu содержится только 2,6 %. В продаже доступно лишь 60–80 % обогащенного оксида лютеция (^{176}Lu). Единственным ограничением прямого пути является то, что образуется ^{177m}Lu . Получить максимальную специфическую активность можно только в высоком потоке нейтронов в реакторе, около 70 % от теоретического.

Косвенный путь получения ^{177}Lu :



^{177}Lu может быть практически получен свободным от носителя при β -распаде ^{177}Yb , полученного при облучении нейтронами ^{176}Yb на реакторе. Основным требованием для улучшения процесса является уменьшение образования изотопов ^{169}Yb и ^{175}Yb из обогащенной мишени. Доступный на рынке обогащенный оксид иттербия содержит ^{176}Yb около 97 %. Как правило, возможно использовать повторно облученную мишень ^{176}Yb , так как его значение сечения активации низкое и мишень практически не расходуется, но эта возможность пока еще мало обсуждается в литературе [3]. При получении безносительного ^{177}Lu с максимальной специфической активностью лютеций должен быть отделен от иттербиевой мишени, так как наравне с лютецием иттербий легко образует комплексы для радиофармпрепаратов [4].

Результаты

В качестве материала мишени возможно использование соединений лютеция и иттербия природного изотопного состава, а также соединений с различной степенью обогащения по изотопам ^{176}Lu и ^{176}Yb . На сегодняшний день рынок обогащенных изотопов лютеция и иттербия представлен соединениями со степенью обогащения от 65 до 95 % по целевому изотопу. Для теоретической оценки нами был выбран оксид лютеция природного состава, а также обогащенный оксид лютеция со степенью обогащения 83,31 % (^{176}Lu) [5, 6]. В табл. 1 представлены данные об изотопном составе лютеция.

Таблица 1

Данные об изотопном составе лютеция

Изотоп	^{175}Lu	^{176}Lu
Содержание в образце природного изотопного состава, %	97,40	2,60
Содержание в обогащенном образце, % [7]	16,69 ± 0,01	83,31 ± 0,01

Вне зависимости от процентного соотношения изотопов материала мишени, при облучении лютеция тепловыми нейтронами реактора по типу ядерных реакций (n, γ) будут нарабатываться радионуклиды, характеризующиеся различными временами жизни и энергиями распада. В табл. 2 приведены данные об изотопах, которые образуются при облучении нейтронами лютеция.

Результаты расчетов удельной активности изотопа ^{177}Lu в зависимости от времени облучения и материала мишени представлены в табл. 3.

Таблица 2

Радионуклиды, образующиеся при облучении лютеция по реакции (n, γ)

Материал мишени	Продукт реакции	Период полураспада	Цепочка распада радионуклида (продукта реакции)	Способ распада, энергия в кэВ [5, 7, 8]	
				β^- частицы	γ -излучение
^{176}Lu	^{177}Lu	6,734 дня	$\rightarrow ^{177}\text{Hf}$	497,8 (78,6 %); 384,8 (9,1 %); 248,5(0,053 %) 176,5 (12,2 %)	321,32(0,22 %); 249,67(0,21 %); 208,37 (11,06 %); 136,7(0,05 %); 112,95 (6,4 %)
	$^{177\text{m}}\text{Lu}$	160,9 дня	$\rightarrow ^{177}\text{Lu}(21\%)[6,71 \text{ дня}] \rightarrow ^{177}\text{Hf}$ либо $\rightarrow ^{177\text{m}}\text{Hf}(79\%)[1,08\text{с}] \rightarrow ^{177}\text{Hf}$	200	418; 414; 378; 228; 153; 128
^{177}Lu	^{178}Lu	28,4 мин	$\rightarrow ^{178}\text{Hf}$	2000	1341; 1310; 1269; 550 (очень слаб.); 445 (~ 10); 342 (100); $\gamma < 250$ не наблюдаются
^{177}Lu	$^{178\text{m1}}\text{Lu}$	22,7 мин	$\rightarrow ^{178\text{m1}}\text{Hf}[4 \text{ ч}] \rightarrow ^{178}\text{Hf}$	1200	332
^{177}Lu	$^{178\text{m2}}\text{Lu}$	16 мин	$\rightarrow ^{178}\text{Hf}$		
^{175}Lu	$^{176\text{m}}\text{Lu}$	3,68 ч	$\rightarrow ^{176}\text{Hf}$	1200; 1300	88

Примечание. Изотопы, подчеркнутые снизу линией, являются стабильными.

Как показали расчеты, удельная активность изотопа ^{177}Lu с носителем, получаемая из обогащенной мишени, в 32 раза больше, чем из мишени природного состава. Так, при использовании мишени из лютеция природного состава максимальное значение удельной активности составляет $4,84 \cdot 10^3$ ГБк/г, а при облучении мишени с обогащением по ^{176}Lu 83,31 % — $1,55 \cdot 10^5$ ГБк/г. Выход целевого изотопа при этом составляет ~ 4,5 %. Наряду с целевым изотопом нарабатываются и другие изотопы лютеция. Для оценки эффективности облучения в табл. 4 приведены активности изотопов по отношению к целевому изотопу в процентах.

Таблица 3

Результаты расчетов нарабатываемой активности изотопа ^{177}Lu

Ядерная реакция	Сечение реакции, барн [9]	Время облучения, дни	Активность мишени				^{177}Lu , %
			природного состава		обогащенного состава		
			ГБк	ГБк/г	ГБк	ГБк/г	
$^{176}\text{Lu}(n, \gamma)^{177}\text{Lu}$	2129 ± 60	1	555,69	$5,59 \cdot 10^2$	$17,81 \cdot 10^3$	$1,79 \cdot 10^4$	0,5
		10	$3,54 \cdot 10^3$	$3,56 \cdot 10^3$	$113,51 \cdot 10^3$	$1,14 \cdot 10^5$	3,3
		20	$4,61 \cdot 10^3$	$4,64 \cdot 10^3$	$147,82 \cdot 10^3$	$1,49 \cdot 10^5$	4,4
		30	$4,81 \cdot 10^3$	$4,84 \cdot 10^3$	$154,27 \cdot 10^3$	$1,55 \cdot 10^5$	4,5
		40	$4,71 \cdot 10^3$	$4,74 \cdot 10^3$	$151,10 \cdot 10^3$	$1,52 \cdot 10^5$	4,4

Таблица 4

Процентное содержание изотопов в облучаемой мишени из лютеция по отношению к целевому изотопу

Изотоп	Мишень природного состава				Мишень обогащенная			
	Облучение 20 дней		Облучение 30 дней		Облучение 20 дней		Облучение 30 дней	
	А, Бк	Примеси, %	А, Бк	Примеси, %	А, Бк	Примеси, %	А, Бк	Примеси, %
^{177}Lu	$4,6 \cdot 10^3$		$4,84 \cdot 10^3$		$1,49 \cdot 10^5$		$1,55 \cdot 10^5$	
^{177m}Lu	0,66	0,01	0,98	0,02	$0,22 \cdot 10^3$	0,15	$0,25 \cdot 10^3$	0,16
^{176m}Lu	$1,7 \cdot 10^3$	35,56	$1,65 \cdot 10^3$	34,09	$0,28 \cdot 10^3$	0,19	$0,28 \cdot 10^3$	0,18
^{178}Lu	$0,1 \cdot 10^3$	2,16	$0,11 \cdot 10^3$	2,27	$3,57 \cdot 10^3$	2,39	$3,81 \cdot 10^3$	2,46

Как видно из представленных данных, основной вклад в примеси вносит изотоп ^{176m}Lu с периодом полураспада 3,86 ч, но при переходе на обогащенный лютеций его содержание снижается в 6 раз. Практическая ценность прямого способа производства ^{177}Lu подвергалась сомнениям, поскольку наработка целевого радионуклида в этом случае сопровождается образованием долгоживущего изомера ^{177m}Lu ($T_{1/2} = 160$ сут). В целях снижения радиационной нагрузки на пациента и уменьшения активности отходов, образующихся в клиниках при проведении «лютециевой» терапии, содержание ^{177m}Lu в конечном продукте лимитируется [10]. Расчетные оценки, представленные в работах [7, 9], показывают, что при оптимизации условий облучения проблема наработки ^{177m}Lu успешно решается. Даже при облучении в высокопоточном реакторе в течение 10 сут доля ^{177m}Lu остается на приемлемом уровне и не превышает 0,02 % [4].

Для определения необходимого времени облучения мишени можно воспользоваться зависимостью отношения удельной активности, нарабатываемой к максимально возможной, данные приведены в табл. 5.

Согласно данным, приведенным в табл. 5, и с учетом высокой стоимости облучения можно сделать вывод, что целесообразно проводить облучение мишеней из лютеция в течение 5–20 дней. Для более точного определения необходимо проведение экспериментальных облучений мишеней из лютеция с последующим определением радионуклидного состава облученных образцов.

В ряде случаев применение радиоизотопов требует особенно высоких значений удельной активности. В таких случаях целесообразно получать радиоизотоп «без носителя».

Эксперименты по определению удельной активности ^{177}Lu и сопутствующих радиоактивных примесей проводились с использованием мишени из хлорида лютеция массой 10 мкг по лютецию. Для приготовления мишени из лютеция 0,2 г навески реактива хлорида лютеция 6-водного $\text{LuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ природного изотопного состава растворяли в 10 мл 0,1 М НСl. Концентрация полученного раствора по иттербию составляла 12,4 мг/мл. В колбу на 25 мл отбирали 2,8 мл приготовленного раствора и доводили до метки 0,1 М НСl. Концентрация лютеция в полученном растворе составляла 1,0 мг/мл.

Затем в кварцевые ампулы отбирали дозатором 10 мкл приготовленного исходного раствора и высушивали в сушильном шкафу при температуре 60–90 °С в течение 24 ч. После высушивания ампулы запаивали газосварочным аппаратом при 1600 °С. Запаиваемые ампулы проверили на герметичность путем погружения их в воду на 2–3 ч.

Таблица 5

Зависимость отношения нарабатываемой удельной активности к максимальной удельной активности от времени облучения мишени лютеция

Время облучения, дни	$A_{уд}/A_{уд\ max}$
1	0,176
3	0,317
5	0,429
8	0,519
10	0,590
12	0,646
14	0,690
16	0,724
18	0,749
20	0,769
22	0,783
24	0,792
26	0,798
28	0,801
30	0,802
32	0,801

Подготовленные ампулы заворачивали в алюминиевую фольгу и помещали в блок-контейнер. Мишени из лютеция облучали в течение 1, 3 и 5 дней в периферийном канале реактора ВВР-К при плотности потока тепловых нейтронов около $3 \cdot 10^{13}$ н·см⁻²·с⁻¹.

Результаты теоретических расчетов удельной активности ¹⁷⁷Lu и сопутствующих радионуклидов при облучении 10 мкг лютеция природного изотопного состава в течение 1, 3 и 5 дней представлены в табл. 6.

В таблице 7 приведены экспериментальные значения активности изотопов лютеция в сравнении с теоретическими данными.

Таблица 6

Результаты теоретических расчетов удельной активности ¹⁷⁷Lu и сопутствующих радионуклидов на конец облучения мишени из лютеция

Изотоп	Лютеций природного состава								
	Активность, Бк			Удельная активность					
	24 ч	72 ч	120 ч	24 ч		72 ч		120 ч	
				Бк/г	Ки/г	Бк/г	Ки/г	Бк/г	Ки/г
¹⁷⁷ Lu	$5,6 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^7$	$2,3 \cdot 10^7$	$5,58 \cdot 10^{11}$	15,05	$1,5 \cdot 10^{12}$	40,81	$2,3 \cdot 10^{12}$	61,35
^{177m} Lu	$3,5 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^3$	$3,45 \cdot 10^7$	0,001	$1,0 \cdot 10^8$	0,003	$1,7 \cdot 10^8$	0,005
^{176m} Lu	$1,6 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^7$	$1,63 \cdot 10^{12}$	44,05	$1,7 \cdot 10^{12}$	44,59	$1,7 \cdot 10^{12}$	44,59

Таблица 7

Результаты экспериментальных расчетов удельной активности ¹⁷⁷Lu и сопутствующих радионуклидов в сравнении с теоретическими данными

Изотоп		Лютеций природного состава					
		Активность, Бк			Удельная активность, Бк/г		
		24 ч	72 ч	120 ч	24 ч	72 ч	120 ч
¹⁷⁷ Lu	Эксперимент	$5,6 \cdot 10^6$	$1,51 \cdot 10^7$	$2,27 \cdot 10^7$	$5,59 \cdot 10^{11}$	$1,51 \cdot 10^{12}$	$2,27 \cdot 10^{12}$
	Теория	$11,2 \cdot 10^6$	$3,93 \cdot 10^7$	$5,40 \cdot 10^7$	$11,3 \cdot 10^{11}$	$3,93 \cdot 10^{12}$	$5,40 \cdot 10^{12}$
^{177m} Lu	Эксперимент	$0,24 \cdot 10^3$	$0,72 \cdot 10^4$	$1,20 \cdot 10^4$	$0,24 \cdot 10^8$	$0,72 \cdot 10^8$	$1,20 \cdot 10^8$
	Теория	$0,44 \cdot 10^3$	$1,68 \cdot 10^3$	$2,61 \cdot 10^3$	$0,44 \cdot 10^8$	$1,68 \cdot 10^8$	$2,61 \cdot 10^8$
^{176m} Lu	Эксперимент	$1,63 \cdot 10^7$	$1,65 \cdot 10^7$	$1,65 \cdot 10^7$	$1,63 \cdot 10^{12}$	$1,65 \cdot 10^{12}$	$1,65 \cdot 10^{12}$
	Теория	$3,61 \cdot 10^7$	$5,51 \cdot 10^7$	$7,35 \cdot 10^7$	$3,61 \cdot 10^{12}$	$5,51 \cdot 10^{12}$	$7,35 \cdot 10^{12}$
¹⁷⁸ Lu	Эксперимент	$6,66 \cdot 10^4$	$6,01 \cdot 10^4$	$5,42 \cdot 10^4$	$1,32 \cdot 10^{10}$	$3,53 \cdot 10^{10}$	$5,29 \cdot 10^{10}$
	Теория	Не обнаружен					

Выход при облучении лютетия природного изотопного состава тепловыми нейтронами в реакторе ВВР-К в течение 1, 3 и 5 дней составил ~ 50 % от расчетного значения. При этом не был обнаружен изотоп ^{178}Lu с периодом полураспада 28,4 мин, который должен был составить 2,3 % по отношению к удельной активности целевого изотопа. Кроме этого, было обнаружено 0,2 % примесного изотопа ^{155}Eu ($T_{1/2} = 4,753$ лет) и при облучении в течение 1 дня 0,8 % ^{153}Sm и 0,03 % ^{155}Sm , их процентное содержание определялось по отношению к целевому изотопу.

Выводы

Проведена теоретическая оценка удельной активности ^{177}Lu и сопутствующих радионуклидных примесей при использовании лютетия и иттербия в качестве материала мишеней. Показано, что удельная активность изотопа ^{177}Lu с носителем, получаемая из оксида обогащенного лютетия, составляет $1,6 \cdot 10^5$ ГБк/г. Проведены эксперименты по определению удельной активности ^{177}Lu в облученных на реакторе ВВР-К образцах лютетия природного изотопного состава. Показано, что для образцов теоретические прогнозы хорошо подтверждаются экспериментальными данными, а для образцов лютетия выход при облучении составляет 50 %.

Список источников

1. Dash A., Pillai M. R. A., Knapp F. F. Production of ^{177}Lu for Targeted Radionuclide Therapy: Available Options // *Nucl. Med. Mol. Imaging* (2010). 2015. V. 49, Issue 2. P. 85–107.
2. Lebedev N. A., Novgorodov A. F., Misiak R., Brockmann J., Rösch F. Radiochemical separation of no-carrier-added ^{177}Lu as produced via the $^{176}\text{Yb}(n,\gamma)^{177}\text{Yb} \rightarrow ^{177}\text{Lu}$ process // *Appl. Radiat. Isot.* 2000. V. 53, Issue 3. P. 421–425.
3. Bhardwaj R., Ponsard B., Sarilar M. Large-scale production of lutetium-177m for the 177mLu/177Lu radionuclide generator // *Appl. Radiat. Isot.* Elsevier Ltd. 2020. V. 156, Issue 11. P. 108986.
4. Кузнецов Р. А., Бобровская К. С., Светухин В. В., Фомин А. Н., Жуков А. В. Производство лютетия-177: технологические аспекты // *Радиохимия*. 2019. Т. 61, № 4. С. 273–285.
5. Trace Sciences International, www.isotope-trace.com
6. Isoflex USA. Certificate No.: 70-02-176-1078. URL: www.isoflex.com.
7. Дзержевский Б. С., Пекер Л. К. Схема распада радиоактивных ядер // Издательство Академии наук СССР. М., 1958. С. 493–520.
8. Pfennig G., Klewe-Nebenius H., Seelmann-Eggebert W. Kalsruher nuklidkarte. Chart of the nuclides — Tableau des nuclides — Tabla de nuclidos // *Institut für Radiochemie*. 6. Auflage. 1995. P. 15–18.
9. Manual for reactor produced radioisotopes International atomic energy // A-1400, IAEA-TECDOC-1340. Vienna. 2003. P. 121–129.
10. Gurin A. N. Riss P., Matveeva I. V., Chakrova E. T. Quality control test for ^{177}Lu -DOTAELA // *Int. J. Biol. Chem.* 2019. V. 12, Issue 2. P. 112–115.

References

1. Dash A., Pillai M. R. A., Knapp F. F. Production of ^{177}Lu for targeted radionuclide therapy: available options. *Nucl. Med. Mol. Visualization* (2010), 2015, vol. 49, issue 2, pp. 85–107.
2. Lebedev N. A., Novgorodov A. F., Misyak R., Brockmann J., Resh F. Radiochemical separation of ^{177}Lu with the addition of a no carrier obtained by the $^{176}\text{Yb}(n,\gamma)^{177}\text{Yb} \rightarrow ^{177}\text{Lu}$ process. *Appendix. Radiate. Izot.*, 2000, vol. 53, issue 3, pp. 421–425.
3. Bhardwaj R., Ponsard B., Sarilar M. Large-scale production of lutetium ^{177}m for the radionuclide generator $^{177}\text{mLu}/^{177}\text{Lu}$. *Appendix. Radiate. Isot. LLC "Elzevir"*, 2020, vol. 156, issue 11, pp. 108986.
4. Kuznetsov R. A., Bobrovskaya K. S., Svetukhin V. V., Fomin A. N., Zhukov A. V. Proizvodstvo lyutetsiya-177: tekhnologicheskiye aspekty [Production of lutetium-177: technological aspects]. *Radiokhimiya* [Radiochemistry], 2019, vol. 61, no. 4, pp. 273–285.
5. Trace Sciences International. Available at: www.isotope-trace.com.
6. Isoflex USA. Certificate number: 70-02-176-1078. Available at: www.isoflex.com.
7. Dzhelepev B. S., Pekar L. K. Skhema okisleniya radioaktivnykh yader [Scheme of decay of radioactive nuclei]. *Izdatel'stvo Akademii nauk SSSR* [Publishing House of the USSR Academy of Sciences]. Moscow, 1958, pp. 493–520.
8. Pfennig G., Klewe-Nebenius H., Seelmann-Eggebert W. Kalsruher nuklidkarte. Diagram of nuclides — Table of nuclides — Table of nuclides. *Institute of Radiochemistry*. 6. Auflage, 1995, pp. 15–18.
9. Guidelines on radioisotopes produced by the Reactor. *International Atomic Energy Agency*. A-1400, IAEA-TECDOC-1340. Vienna, 2003, pp. 121–129.
10. Gurin A. N. Riss P., Matveeva I. V., Chakrova E. T. Quality control of the test for ^{177}Lu -DOTAELA. *In-t. Biol. Chemistry*, 2019, vol. 12, Issue 2, pp. 112–115.

Информация об авторах

А. Н. Гурин — доктор химических наук, научный сотрудник, заместитель начальника НТЦ РПИ, <http://orcid.org/0000-0003-3900-3818>;
Е. Т. Чакрова — начальник НТЦ РПИ, руководитель проекта;
З. В. Медведева — руководитель группы контроля качества;
С. Г. Солоникина — инженер группы производства, магистр;
И. В. Матвеева — доктор химических наук, ассоц. профессор, научный сотрудник;
В. А. Захаров — инженер группы производства;
Е. К. Кулакова — инженер группы контроля качества.

Information about the authors

A. N. Gurin — PhD (Chemistry), Researcher, Deputy Head of STC RPI, <http://orcid.org/0000-0003-3900-3818>;

Ye. T. Chakrova — head of STC RPI, project manager;

Z. V. Medvedeva — manager quality control groups;

S. G. Soloninkina — engineer of the production group, Master;

I. V. Matveeva — PhD (Chemistry), Associate Professor, researcher;

V. A. Zakharov — engineer of the production group;

E. K. Kulakova — engineer of the quality control group.

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 66.061.3:546.74
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.012

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ОЧИСТКА НИКЕЛЕВЫХ РАСТВОРОВ ОТ БОРА

Людмила Владимировна Дьякова¹, Александр Георгиевич Касиков²

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

¹*l.diakova@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6240-1983>*

²*a.kasikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>*

Аннотация

Проведены исследования по извлечению примесей бора из никелевых растворов одноатомными алифатическими спиртами. Для 2-этилгексанола изучено влияние кислотности водной фазы и концентрации спирта на степень извлечения бора. Определен состав экстрагируемого комплексного соединения борной кислоты и спирта. Получены никелевые растворы с остаточным содержанием бора $\leq 0,010$ г·дм⁻³.

Ключевые слова:

экстракция, степень извлечения, алифатические спирты, сульфатно-хлоридный раствор

Благодарности:

государственное задание по теме научно-исследовательской работы № FMEZ-2022-0018.

Для цитирования:

Дьякова Л. В., Касиков А. Г. Экстракционная очистка никелевых растворов от бора // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 74–77. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.012

Original article

EXTRACTION PURIFICATION OF NICKEL SOLUTIONS FROM BORON

Lyudmila V. Dyakova¹, Alexander G. Kasikov²

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

²*a.kasikov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>*

Abstract

Studies have been carried out on the extraction of boron impurities from nickel solutions by monohydric aliphatic alcohols. The influence of the acidity of the aqueous phase, the concentration of alcohol on the degree of extraction of boron was established. Using the logarithmic dependence of the boron distribution coefficients on the concentration of the extractant, the composition of the extractable complex compound was determined, i. e. H₃BO₃:ROH ratio. As a result of the experiments carried out, nickel solutions with a residual content of B(III) $\leq 0,010$ g·dm⁻³ were obtained.

Keywords:

extraction, degree of recovery, aliphatic alcohols, sulfate-chloride solution

Acknowledgments:

state task on the topic of research No. FMEZ-2022-0018.

For citation:

Dyakova L. V., Kasikov A. G. Extraction purification of nickel solutions from boron // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 74–77. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.012

Введение

Соединения бора являются проблемными примесями технологических растворов и сточных вод предприятий цветной металлургии и других отраслей промышленности, где содержание бора составляет 80–400 мг·дм⁻³. Сульфатно-хлоридные никелевые растворы (Ni-католит) Кольской ГМК после предварительной очистки от железа, меди и кобальта, наряду с примесями кальция и магния, содержат примеси бора в виде борной кислоты. Кроме этого, при получении NiCO₃, используемого при железо- и кобальтоочистке, бор остается в растворе, часть которого поступает в стоки. Извлечение из сточных вод бора, относящегося ко 2-му классу опасности, необходимо обеспечивать до требуемых норм ПДК $< 0,5$ мг·дм⁻³ [1]. Трудность извлечения бора обусловлена его низкими концентрациями при значительном содержании других веществ, мешающих его выделению.

Основными промышленными процессами очистки растворов от примеси бора являются осаждение, сорбция и экстракция [2–7]. Однако более перспективным является экстракционный метод, отличающийся высокой селективностью, быстрой кинетикой, большей производительностью. В работах [8–12] показано,

что в качестве экстрагентов бора из растворов, содержащих значительные концентрации магния и лития, могут использоваться одноатомные, двухатомные и смешанные алифатические спирты, которые способны ассоциироваться с борной кислотой по реакции:



В работе [12] для извлечения бора из солевых растворов, содержащих значительные количества магния и лития, был использован экстрагент 2-этилгексанол. Целью данной работы являлось определение оптимальных условий экстракции бора 2-этилгексанолом из никелевых растворов.

Результаты

Использовали католит Кольской ГМК состава, г·дм⁻³: Ni(II) — 78,6, В(III) — 0,475 и растворы с переменной концентрацией никеля, которую корректировали упариванием католита и введением соли NiCl₂ квалификации ХЧ. Содержание металлов в водных растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии на приборе Analyst 400 (США), содержание бора — атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой на спектрометре ICPE 9000 (Shimadzu, Япония).

Из рисунка 1 следует, что 2-этилгексанол среди доступных алифатических спиртов обладает наибольшей экстракционной способностью и поэтому выбран для определения оптимальных условий извлечения бора из никелевых растворов.

Состояние бора в растворах зависит от его концентрации, состава растворов и в основном от величины рН. В водных растворах борная кислота гидролизуется по уравнению:



Общая концентрация бора в растворе определяется суммой концентраций борной кислоты H₃BO₃ и ионов B(OH)₄⁻, а соотношение между ними зависит от водородного показателя рН. Чем выше рН, тем больше равновесная концентрация борат-ионов и тем меньше содержание свободной недиссоциированной борной кислоты в растворе.

Для определения влияния равновесного рН на эффективность экстракции бора 2-этилгексанолом проведена серия экспериментов при различных значениях рН водного раствора от 1,0 до 5. Корректировка значений рН осуществлялась при использовании растворов HCl или NH₄OH, при этом разбавление не учитывали, так как оно было незначительным.

Как видно из рис. 2, максимальное извлечение бора (~ 40 %) наблюдалось в диапазоне значений рН от 1,0 до 3,5. При возрастании рН > 3,5 степень извлечения бора снизилась достаточно резко, достигнув 18 %. Снижение степени извлечения, очевидно, связано с существованием различных форм бора в растворе: при рН < 3 преобладает бор в виде недиссоциированной борной кислоты (B(OH)₃), которая хорошо экстрагируется спиртами согласно уравнению (1), по мере увеличения значений рН основным видом в растворе становится борат-ион B(OH)₄⁻, экстракция которого затруднена.

Взаимодействие спиртов с борной кислотой, реакция этерификации, сопровождается образованием сложных эфиров с выделением воды, которая образуется из гидроксила кислоты и водорода спирта.

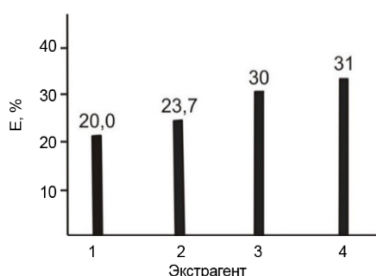


Рис. 1. Экстракция В(III) из никелевого раствора различными экстрагентами: 1 — 2-октанол; 2 — деканол; 3 — 1-октанол; 4 — 2-этилгексанол. В_{исх.} — 0,47 г·дм⁻³, Ni — 78,6 г·дм⁻³, O : B = 1 : 1

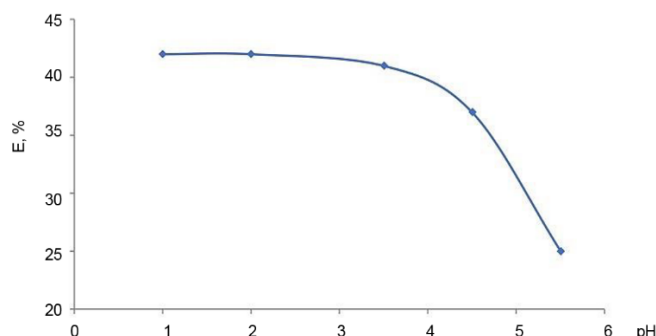
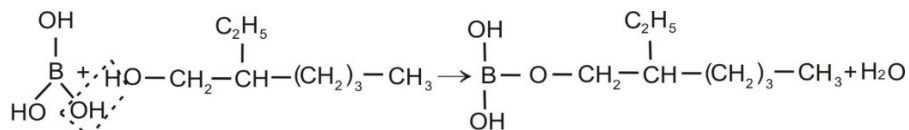


Рис. 2. Зависимость степени извлечения бора от рН. В_{исх.} — 0,47 г·дм⁻³

Вероятный механизм этерификации 2-этилгексанола борной кислотой можно представить следующим образом:



Для уточнения механизма процесса экстракции бора построена логарифмическая зависимость коэффициентов распределения бора от концентрации экстрагента и установлен состав экстрагируемого комплексного соединения, то есть соотношение $\text{H}_3\text{BO}_3 : \text{RON}$.

Билогарифмическая зависимость, представленная на рис. 3, прямолинейна, что свидетельствует о формировании экстрагируемого комплекса постоянного состава. В исследованной области концентраций тангенс угла наклона зависимости $\lg D_B - \lg C_{\text{RON}}$ близок к 1, следовательно, приблизительное соотношение $\text{H}_3\text{BO}_3 : \text{RON}$ равно 1, то есть с одной молекулой борной кислоты реагирует одна молекула спирта с образованием сложного эфира.

Исследовано влияние концентрации никеля, являющегося основным макрокомпонентом, на фоне которого осуществляется экстракция бора. Результаты экспериментов показывают, что степень извлечения бора линейно возрастает с увеличением концентрации никеля в растворе, достигая 70 % (рис. 4).

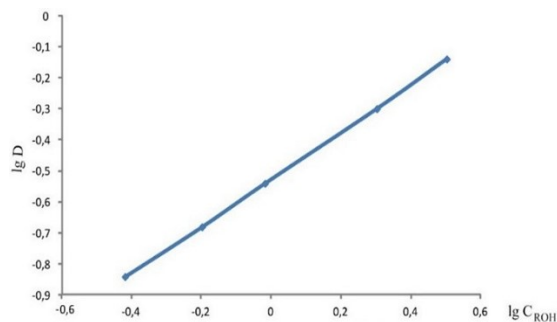


Рис. 3. Зависимость логарифма коэффициентов распределения бора от логарифма концентрации 2-этилгексанола в органической смеси

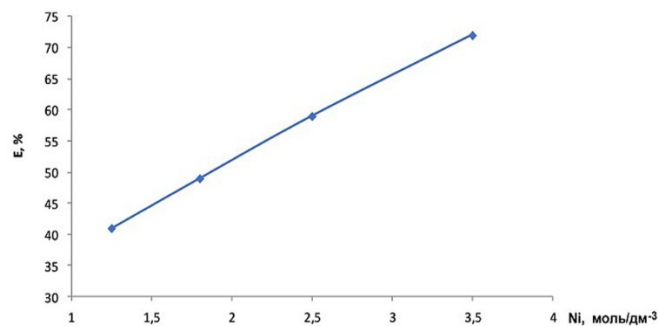


Рис. 4. Зависимость степени извлечения бора от концентрации никеля. $V_{\text{исх.}} = 0,47 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$

Положительное влияние концентрации катионов на экстракцию борной кислоты можно объяснить в соответствии с теорией эффекта высаливания следующим образом. Катионы могут обладать сильным средством связывания с молекулами воды в растворе. Это связывание приводит к образованию гидратационного слоя, в результате чего доля воды, способной сольватировать экстрагирующееся соединение, сильно изменяется. С увеличением концентрации катионов в растворе связывается больше молекул воды, то есть увеличение степени гидратации катионов высаливателя приводит к уменьшению количества свободной воды в растворе и увеличению эффективной концентрации борной кислоты.

В результате проведенных экспериментов с использованием 2-этилгексанола в качестве экстрагента бора из никелевых растворов на 2 ступенях экстракции при соотношении водной и органической фаз $\text{O} : \text{B} = 1 : 1$ были получены никелевые растворы с остаточным содержанием бора, не превышающим $0,01 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$, пригодные для дальнейшей переработки, например, с целью получения чистых солей никеля. Более глубокое извлечение бора до норм ПДК может быть достигнуто при увеличении числа экстракционных ступеней и доли органической фазы при экстракции.

Выводы

Исследовано экстракционное извлечение примеси бора из никелевых растворов 2-этилгексанолом отечественного производства. Установлено, что при этерификации 2-этилгексанола борной кислотой образовавшийся комплекс имеет состав $\text{H}_3\text{BO}_3 : \text{RON}$. Показано, что экстракционная очистка от бора наиболее эффективна в области повышенных концентраций никеля при $\text{pH} \leq 3,5$. В этих условиях получены никелевые растворы с содержанием бора $\leq 0,01 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Список источников

1. Гончарук В. В., Бабак Ю. В., Мельник Л. А., Трачевский В. В. Удаление соединений бора в процессе баромембранного опреснения // Химия и технология воды. 2011. Т. 33, № 5. С. 518–529.
2. Aydin N. Boron Removal by Means of Precipitation Process with Magnesium Hydroxide // *Advanced Materials Research*. 2013. V. 699. P. 262–267.
3. Rioyo J., Aravinthan V., Bundschuh J., Lynch M. 'High-pH softening pretreatment' for boron removal in inland desalination systems // *Sep. Purif. Technol.* 2018. V. 205. P. 308–316.
4. Wang L. Synthesis of N-methylglucamine modified macroporous poly(GMA-co-TRIM) and its performance as a boron sorbent // *Reactive and Functional Polymers*. 2007. V. 67. P. 202–209.
5. Tural B. Separation and preconcentration of boron with Glucamin modified Novel magnetic sorbent // *Clean-Soil. Air. Water*. 2010. V. 38, № 4. P. 321–327.
6. Miyazaki Y. Interaction of boric acid with salicyl derivatives as an anchor group of boron-selective adsorbents // *Polyhedron*. 2008. V. 27. P. 2785–2790.
7. Demey H. Development of a new chitosan/Ni(OH)₂-based sorbent for boron removal // *Chemical Engineering Journal*. 2014. V. 244. P. 576–586.
8. Виноградов Е. Е., Кулиев А. А., Лепешков И. Н., Лыжина Л. Д. Экстракция борной кислоты смесью алифатических спиртов C7-C9 из хлормagneйных водных растворов // *ЖНХ*. 1978. Т. 23, № 10. С. 2774–2778.
9. Morita K., Hirayama N., Morita K., Imura H. Effect of organic cations and solvents on the ion-pair extractions of boric acid with salicyl alcohol // *Solvent extraction and development, Japan*. 2011. V. 18. P. 199–203.
10. Lv J., Liu J., Sun Y., Li C. Kinetics of forward extraction of boric acid from salt lake brine by 2-ethyl-1,3-hexanediol in toluene using single drop technique // *Chin. J. Chem. Eng.* 2014. V. 22. P. 496–502.
11. Tural B., Tural S., Hosëgëoren H. Investigation of some 1,3-diols for the requirements of solvent extraction of boron: 2, 2, 6-trimethyl-1,3 heptanediol as a potential boron extractant // *Turk. J. Chem.* 2007. V. 31. P. 163–170.
12. Ran Z., Yingming X., Jianfeng S., Lixin X., Dingfeng K. Extraction of boron from salt lake brine using 2-ethylhexanol // *Hydrometallurgy*. 2016. V. 160. P. 129–136.

References

1. Goncharuk V. V., Babak Yu. V., Mel'nik L. A., Trachevskij V. V. Udalenie soedinenij bora v processe baromembrannogo opresneniya [Removal of boron compounds in the process of baromembrane desalination]. *Khimiya i tekhnologiya vody* [Chemistry and technology of water], 2011, V. 33, no. 5, pp. 518–529. (In Russ.).
2. Aydin N. Boron Removal by Means of Precipitation Process with Magnesium Hydroxide. *Advanced Materials Research*, 2013, vol. 699, pp. 262–267.
3. Rioyo J., Aravinthan V., Bundschuh J., Lynch M. 'High-pH softening pretreatment' for boron removal in inland desalination systems. *Sep. Purif. Technol.*, 2018, vol. 205, pp. 308–316.
4. Wang L. Synthesis of N-methylglucamine modified macroporous poly(GMA-co-TRIM) and its performance as a boron sorbent. *Reactive and Functional Polymers.*, 2007, vol. 67, pp. 202–209.
5. Tural B. Separation and preconcentration of boron with Glucamin modified Novel magnetic sorbent. *Clean-Soil. Air. Water*, 2010, vol. 38, No. 4, pp. 321–327.
6. Miyazaki Y. Interaction of boric acid with salicyl derivatives as an anchor group of boron-selective adsorbents. *Polyhedron*, 2008, vol. 27, pp. 2785–2790.
7. Demey H. Development of a new chitosan/Ni(OH)₂-based sorbent for boron removal. *Chemical Engineering Journal*, 2014, vol. 244, pp. 576–586.
8. Vinogradov E. E., Kuliev A. A., Lepeshkov I. N., Lyzhina L. D. Ekstrakciya bornoj kisloty smes'yu alifaticeskikh spirtov C7-C9 iz khlormagneyvykh vodnykh rastvorov [Extraction of boric acid with a mixture of aliphatic alcohols C7-C9 from chlorine-magnesium aqueous solutions]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [Journal of Inorganic Chemistry], 1978, V. 23, no. 10, pp. 2774–2778. (In Russ.).
9. Morita K., Hirayama N., Morita K., Imura H. Effect of organic cations and solvents on the ion-pair extractions of boric acid with salicyl alcohol. *Solvent extraction and development, Japan*, 2011, vol. 18, pp. 199–203.
10. Lv J., Liu J., Sun Y., Li C. Kinetics of forward extraction of boric acid from salt lake brine by 2-ethyl-1,3-hexanediol in toluene using single drop technique. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2014, vol. 22, pp. 496–502.
11. Tural B., Tural S., Hosëgëoren H. Investigation of some 1,3-diols for the requirements of solvent extraction of boron: 2,2,6-trimethyl-1,3 heptanediol as a potential boron extractant. *Turk. J. Chem.*, 2007, vol. 31, pp. 163–170.
12. Ran Z., Yingming X., Jianfeng S., Lixin X., Dingfeng K. Extraction of boron from salt lake brine using 2-ethylhexanol. *Hydrometallurgy*, 2016, vol. 160, pp. 129–136.

Информация об авторах

Л. В. Дьякова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
А. Г. Касиков — кандидат химических наук, заведующий лабораторией.

Information about the authors

L. V. Dyakova — PhD (Chemistry), Senior Researcher;
A. G. Kasikov — PhD (Chemistry), head of laboratory.

Статья поступила в редакцию 12.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 12.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Краткое сообщение
УДК 548.313.4 + 544.6.018.4
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.013

ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ ZnO НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПЕРОВСКИТА LaInO_3

Анастасия Вячеславовна Егорова¹, Ксения Геннадьевна Белова², Ирина Евгеньевна Анимитца³

^{1, 2, 3}Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

^{1, 2, 3}Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

¹anastasia.obrubova@urfu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3599-6552>

²ksenia.belova@urfu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0768-7039>

³irina.animitsa@urfu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0757-9241>

Аннотация

Приведены результаты исследования электрических свойств твердых растворов на основе перовскита индата лантана. Образцы с общей формулой $\text{LaIn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$ были синтезированы твердофазным методом. Были определены границы области гомогенности, произведено уточнение структуры, морфологии, а также исследованы электрические свойства однофазных образцов.

Ключевые слова:

перовскит, акцепторное допирование, электропроводность, ионный перенос

Для цитирования:

Егорова А. В., Белова К. Г., Анимитца И. Е. Влияние допирования ZnO на электропроводность перовскита LaInO_3 // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 78–81. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.013

Original article

EFFECT OF ZnO DOPING ON CONDUCTIVITY LaInO_3 PEROVSKITE

Anastasia V. Egorova¹, Ksenia G. Belova², Irina E. Animitsa³

^{1, 2, 3}Institute of High Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia

^{1, 2, 3}Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

¹anastasia.obrubova@urfu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3599-6552>

²ksenia.belova@urfu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0768-7039>

³irina.animitsa@urfu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0757-9241>

Abstract

The paper presents results of the investigation of electrical properties of solid solutions based on perovskite LaInO_3 . The $\text{LaIn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$ powders were synthesized via solid state method. The homogeneity region was determined. Structure, phase composition and conductivity have been investigated.

Keywords:

perovskite, acceptor doping, conductivity, ionic transport

For citation:

Egorova A. V., Belova K. G., Animitsa I. E. Effect of ZnO doping on conductivity LaInO_3 perovskite // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 78–81. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.013

Введение

Одной из задач современного неорганического материаловедения является поиск новых функциональных материалов для их дальнейшего практического применения в различных электрохимических устройствах. Основные требования для использования электролитов на основе оксидных систем — это высокая ионная проводимость и химическая стойкость в широком интервале $p\text{O}_2$, $p\text{H}_2\text{O}$, $p\text{CO}_2$. Соединения со структурой типа перовскита в этом отношении привлекают значительный интерес. Так как химическую нестойкость перовскитов $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ по отношению к кислотным газам связывают с присутствием в составе щелочноземельных металлов [1], то перовскиты с общей формулой $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ являются перспективными объектами для исследований [2–4].

В настоящей работе для исследований выбран индат лантана LaInO_3 со структурой перовскита [5, 6]. Недопированный индат лантана обладает низким уровнем электропроводности, однако электрические характеристики могут быть оптимизированы за счет акцепторного замещения катионов в А- и/или

В-подрешетках [3, 7–9]. Допированные LaInO_3 материалы являются кислород-ионными проводниками, однако не исключается возможность протонной проводимости в среде с повышенным содержанием паров воды [8, 9].

В качестве допанта в настоящей работе используется цинк. Введение цинка в В-подрешетку LaInO_3 будет приводить к образованию вакансий кислорода, так как заряд акцепторной примеси Zn'_{In} будет компенсироваться появлением соответствующего числа вакансий кислорода $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$. Кроме того, введение цинка улучшит спекаемость образцов и позволит получить более плотную керамику; также присутствие цинка, в противоположность щелочноземельным элементам, не приводит к карбонизации керамики, соответственно, что позволит увеличить химическую устойчивость.

Результаты

Был осуществлен синтез образцов состава $\text{LaIn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$, где $x = 0-0,2$, по стандартной керамической технологии. По результатам РФА установлено, что область гомогенности ограничена составом 7 мол. %. Твердые растворы имеют ромбическую сингонию с пр. гр. $R\text{nma}$ аналогично исходной матрице LaInO_3 . Обработка рентгенограмм по методу Ритвельда показана на рис. 1 для составов с $x = 0,05$ и $x = 0,07$.

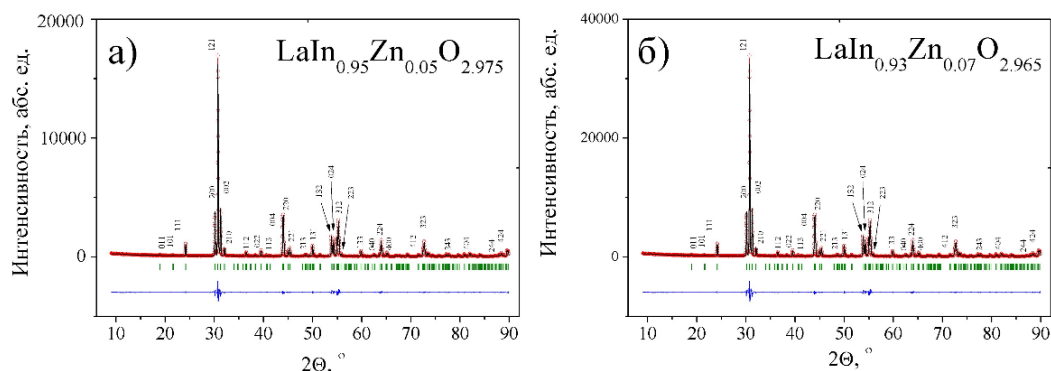


Рис. 1. Наблюдаемые, рассчитанные и разностные рентгеновские профили, угловые положения рефлексов для фаз $\text{LaIn}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{O}_{2,975}$ (а) и $\text{LaIn}_{0,93}\text{Zn}_{0,07}\text{O}_{2,965}$ (б) показаны штрихами

Произведен расчет параметров элементарной ячейки твердых растворов $\text{LaIn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$. Полученные данные представлены в таблице в сравнении со структурными параметрами фазы LaInO_3 .

Структурные характеристики образцов $\text{LaIn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$

x , моль %	a , Å	b , Å	c , Å	$V_{\text{яч.}}$, Å ³	$\rho_{\text{рен.}}$, г/см ³
0	5,939(3)	8,218(5)	5,724(2)	69,85	7,17
5	5,938(4)	8,217(9)	5,724(0)	69,84	7,11
7	5,939(4)	8,216(9)	5,723(3)	69,83	7,08

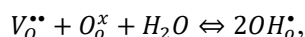
При введении допанта наблюдается уменьшение параметров b и c , параметр a мало меняется. В целом видно, что при замене индия цинком уменьшается объем ячейки. Так как размерные характеристики индия ($r_{\text{In}} = 0,80 \text{ Å}$) и замещающего иона ($r_{\text{Zn}} = 0,74 \text{ Å}$) сопоставимы, то значительного искажения элементарной ячейки не происходит. Стоит отметить, что для полученных индатов характерно общее свойство перовскитов состава $\text{A}^{+3}\text{B}^{+3}\text{O}_3$, а именно узкие области гомогенности, не более 10 мол. %.

Для исследований электрических свойств образцы были компактированы в виде таблеток. Методом гидростатического взвешивания была определена относительная плотность керамических образцов. Установлено, что Zn-содержащие образцы обладают относительной плотностью 95–99 %.

Электропроводность образцов была изучена методом электрохимического импеданса в частотном диапазоне 500 Гц — 1 МГц с использованием измерителя параметров импеданса Elins Impedancemeter Z-1000P. Измерение электропроводности проводили в интервале температур 200–1000 °С при варьировании параметров $p\text{O}_2$, $p\text{H}_2\text{O}$. Типичные годографы импеданса в сухом и влажном воздухе показаны

на рис. 2 на примере образца $x = 0,05$. Спектры однотипные, состоят из одной полуокружности, исходящей из начала координат, которую можно отнести к объемным свойствам образца, что подтверждается небольшими значениями емкости $C_{об} \sim 10^{-11}$ Ф.

На графике виден отклик сопротивления на смену влажности. Сопротивление во влажном воздухе гораздо ниже, хотя вид спектров при различных pH_2O схож. Такое поведение связано с появлением в системе подвижных носителей тока (протонов) в соответствии с квазихимическим уравнением:



где O_o^x — кислород в регулярной позиции; V_O^{**} — двукратно ионизированные вакансии кислорода; OH_o^* — протон, локализованный на кислороде, стоящем в регулярной позиции.

Результаты исследования электрических свойств твердых растворов показаны на рис. 3 в виде концентрационных зависимостей электропроводности. Исследования показали, что замещение цинком в В-подрешетке увеличило проводимость относительно недопированной фазы на ~ 2 порядка величины.

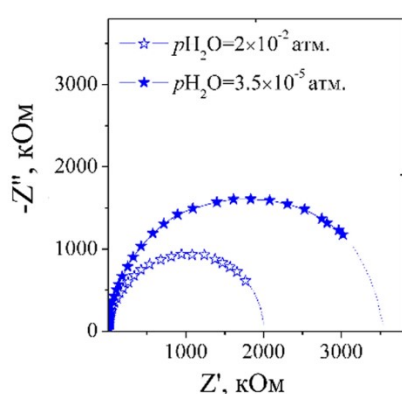


Рис. 2. Годографы импеданса $LaIn_{0,95}Zn_{0,05}O_{2,965}$, полученные в сухом (закрытые значки) и во влажном (открытые значки) воздухе

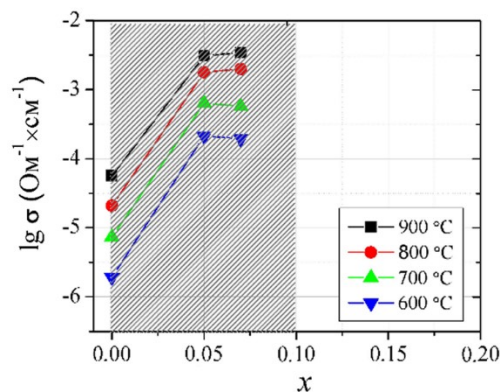


Рис. 3. Концентрационные зависимости проводимости образцов $LaIn_{1-x}Zn_xO_{3-1/2x}$

Как видно, небольшие концентрации допанта приводят к существенному увеличению электропроводности материала, но на концентрационных зависимостях не наблюдается дальнейшего роста электропроводности с увеличением концентрации допанта. Это может быть связано с увеличением взаимодействия дефектов между собой при увеличении их концентрации, что в целом нивелирует ожидаемое возрастание проводимости образцов.

Для образца с 7 мол. % было проведено разделение проводимости на парциальные вклады. Исследования проводимости в зависимости от pO_2 показали, что образец является кислород-ионным проводником с некоторой долей вклада электронной проводимости p -типа в сухой атмосфере при повышении парциального давления паров воды в атмосфере и снижении температуры до 500 °C и ниже, фаза демонстрирует доминирующий протонный перенос.

Для полученных фаз был проведен анализ химической устойчивости к CO_2 и парам H_2O . Порошки $LaIn_{1-x}Zn_xO_{3-1/2x}$ ($x = 0, 0,05, 0,07$) были обработаны в потоке углекислого газа и воздуха (в соотношении 1 : 1) в течение 12 ч при 500 °C. По рентгенограммам обработанных образцов проводили оценку химической устойчивости фаз. Установлено, что введение цинка повышает химическую устойчивость индата лантана. Обработка в атмосфере с высоким pH_2O показала возможность интеркаляции OH^- -групп и отсутствие гидролизного разложения фаз.

Выводы

Были получены новые фазы $LaIn_{1-x}Zn_xO_{3-1/2x}$, область гомогенности ограничена составом $x = 0,07$. Введение цинка увеличивает общее значение проводимости. Твердые растворы $LaIn_{1-x}Zn_xO_{3-1/2x}$ характеризуются высокой относительной плотностью. Кроме того, допирование повышает устойчивость керамики к углекислому газу. Таким образом, допирование цинком может быть альтернативой для акцепторного допирования щелочноземельными металлами.

Список источников

1. Somekawa T., Matsuzaki Y., Sugahara M., et al. Physicochemical properties of Ba(Zr,Ce)O_{3-δ}-based proton-conducting electrolytes for solid oxide fuel cells in terms of chemical stability and electrochemical performance // *Int J Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. P. 16722–16730.
2. Kumar B. V. N, Samuel T., Bevara S., et al. Bright blue emissions on UV-excitation of LaBO₃ (B = In, Ga, Al) perovskite structured phosphors for commercial solid-state lighting applications // *Chim Techno Acta*. 2022. V. 9. P. 3–9.
3. Okuyama Y., Kozai T., Ikeda S., et al. Incorporation and conduction of proton in Sr-doped LaMO₃ (M = Al, Sc, In, Yb, Y) // *Electrochim Acta*. 2014. V. 125. P. 443–449.
4. Filonova E., Medvedev D. Recent Progress in the Design, Characterisation and Application of LaAlO₃- and LaGaO₃-Based Solid Oxide Fuel Cell Electrolytes // *Nanomaterials*. 2022. V. 12.
5. Galazka Z., Irmscher K., Ganschow S., et al. Melt Growth and Physical Properties of Bulk LaInO₃ Single Crystals // *Phys Status Solidi*. 2021. V. 218. P. 2100016.
6. Jang D. H., Lee W.-J., Sohn E, et al. Single crystal growth and optical properties of a transparent perovskite oxide LaInO₃ // *J Appl Phys*. 2017. V. 121. P. 125109.
7. Sood K., Singh K., Pandey O. P. Co-existence of cubic and orthorhombic phases in Ba-doped LaInO₃ and their effect on conductivity // *Phys B Condens Matter*. 2015. V. 456. P. 250–257.
8. Okuyama Y., Ymaguchi T., Matsunaga N., Sakai G. Proton Conduction and Incorporation into La_{1-x}Ba_xYb_{0.5}In_{0.5}O_{3-δ} // *Mater Trans*. 2018. V. 59. P. 14–8.
9. Okuyama Y., Ikeda S., Sakai T., et al. Incorporation of a proton into La_{0.9}Sr_{0.1}(Yb_{1-x}M_x)O_{3-δ} (M = Y, In) // *Solid State Ion*. 2014. V. 262. P. 865–869.

References

1. Somekawa T, Matsuzaki Y, Sugahara M., et al. Physicochemical properties Ba(Zr,Ce)O_{3-δ}-based proton-conducting electrolytes for solid oxide fuel cells in terms of chemical stability and electrochemical performance. *Int J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, pp. 16722–16730.
2. Kumar B. V. N, Samuel T., Bevara S., et al. Bright blue emissions on UV-excitation of LaBO₃ (B = In, Ga, Al) perovskite structured phosphors for commercial solid-state lighting applications. *Chim Techno Acta*, 2022, vol. 9, pp. 3–9.
3. Okuyama Y., Kozai T., Ikeda S., et al. Incorporation and conduction of proton in Sr-doped LaMO₃ (M = Al, Sc, In, Yb, Y). *Electrochim Acta*, 2014, vol. 125, pp. 443–449.
4. Filonova E., Medvedev D. Recent Progress in the Design, Characterisation and Application of LaAlO₃- and LaGaO₃-Based Solid Oxide Fuel Cell Electrolytes. *Nanomaterials*, 2022, vol. 12.
5. Galazka Z, Irmscher K, Ganschow S, et al. Melt Growth and Physical Properties of Bulk LaInO₃ Single Crystals. *Phys Status Solidi*. 2021, vol. 218, p. 2100016.
6. Jang D. H., Lee W.-J., Sohn E, et al. Single crystal growth and optical properties of a transparent perovskite oxide LaInO₃. *J Appl Phys*, 2017, vol. 121, p. 125109.
7. Sood K., Singh K., Pandey O. P. Co-existence of cubic and orthorhombic phases in Ba-doped LaInO₃ and their effect on conductivity. *Phys B Condens Matter*, 2015, Vol. 456, pp. 250–257.
8. Okuyama Y, Ymaguchi T, Matsunaga N, Sakai G. Proton Conduction and Incorporation into La_{1-x}Ba_xYb_{0.5}In_{0.5}O_{3-δ}. *Mater Trans.*, 2018. vol. 59, pp. 14–8.
9. Okuyama Y., Ikeda S., Sakai T., et al. Incorporation of a proton into La_{0.9}Sr_{0.1}(Yb_{1-x}M_x)O_{3-δ} (M = Y, In). *Solid State Ion.*, 2014, vol. 262, pp. 865–869.

Информация об авторах

А. В. Егорова — младший научный сотрудник;

К. Г. Белова — кандидат химических наук, научный сотрудник;

И. Е. Анимитца — доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник.

Information about the authors

A. V. Egorova — Junior Researcher;

K. G. Belova — PhD (Chemistry), Researcher;

I. E. Animitsa — Dr. Sc. (Chemistry), Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 06.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 06.02.2022; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 546.62; 546.831.4; 546.05
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.014

ВЛИЯНИЕ KI НА КИНЕТИКУ КАТОДНОГО ПРОЦЕССА В РАСПЛАВЕ KF-KCL-K₂SIF₆ И МОРФОЛОГИЮ ОСАЖДАЕМОГО КРЕМНИЯ

Сергей Иванович Жук^{1,2}, Людмила Михайловна Минченко¹, Андрей Викторович Суздальцев^{1,2}, Андрей Владимирович Исаков¹, Юрий Павлович Зайков¹

¹Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет имени Первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

Автор, ответственный за переписку: Сергей Иванович Жук, Zhuksi83@mail.ru

Аннотация

Методом линейной вольтамперометрии исследован процесс электрохимического восстановления кремния на стеклоглереде в расплаве (мол. %) 66.5KF–33.3KCl–0.23K₂SiF₆. Исследовано влияние добавки 2 мол. % KI на электровосстановление кремния. Оценено влияние мениска на величину пика катодной плотности тока электрохимического восстановления кремния на стеклоглереде. Установлено, что добавление йодида калия в исследуемый расплав не оказывает влияния на кинетику и механизм электрохимического восстановления ионов кремния.

Ключевые слова:

кремний, механизм электрохимического процесса, расплавленные соли

Для цитирования:

Влияние KI на кинетику и механизм катодного процесса в расплаве KF-KCL-K₂SIF₆ / С. И. Жук [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 82–86. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.014

Original article

INFLUENCE OF KI ON THE KINETICS OF THE CATHODE PROCESS AND MORPHOLOGY OF ELECTRODEPOSITED SILICON IN THE KF-KCL-K₂SIF₆ MELT

Sergey I. Zhuk^{1,2}, Lyudmila M. Minchenko¹, Andrey V. Suzdaltsev^{1,2}, Andrey V. Isakov¹, Yury P. Zaikov¹

¹Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

²Ural Federal University, First President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

Corresponding author: Sergey I. Zhuk, Zhuksi83@mail.ru

Abstract

The process of electrochemical reduction of silicon on glassy carbon in the melt (mol %) 66.5KF–33.3KCl–0.23K₂SiF₆ was studied by linear voltammetry. The influence of the addition of 2 mol. % KI on the electroreduction of silicon was studied. The effect of the meniscus on the peak value of the cathode current density of the electrochemical reduction of silicon on glassy carbon is estimated. It has been found that the addition of potassium iodide to the melt under study has no effect on the kinetics and mechanism of the electrochemical reduction of silicon ions.

Keywords:

silicon, electrochemical process mechanism, molten salts

For citation:

Influence of KI on the kinetics of the cathode process and morphology of electrodeposited silicon in the KF-KCL-K₂SIF₆ melt / S. I. Zhuk [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 82–86. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.014

Введение

В современной промышленности кремний играет большую роль. Помимо применения в микроэлектронике и фотоэлектрических преобразователях, кремний может быть применен в качестве материала анода для литий-ионных источников тока за счет большой теоретической емкости по литию. Современные методы получения высокочистого кремния отличаются высоким энергопотреблением, низкой экологичностью и большими затратами на аппаратное оформление. Перспективными представляются методы получения кремния электролизом расплавленных солей [1–9]. При этом одними из наиболее активно изучаемых являются расплавленные электролиты KF-KCl-K₂SiF₆ [6–8].

Поскольку применение кремния и материалов на его основе зависит от их морфологии, актуальными являются исследования, направленные на изучение возможности регулирования морфологии осадка при электролизе. Например, добавка KI в расплавы KF-KCl-K₂SiF₆ может способствовать формированию сплошных осадков в более широком интервале параметров электролиза [9].

В данной работе определено влияние мениска на трехфазной границе электрод / газовая фаза / расплав на рабочую плотность стеклоглеродного электрода, а также влияние 2 мол. % йодида калия на электрохимическое восстановление кремния на стеклоглероде в расплаве KF-KCl-K₂SiF₆.

Результаты

Эксперименты проводили в трехэлектродной закрытой ячейке из нержавеющей стали в атмосфере аргона. Рабочим электродом служила стеклоглеродная пластинка, вспомогательным электродом и электродом сравнения служил монокристаллический кремний. Были получены вольтамперметрические зависимости на стеклоглероде в расплаве KF-KCl-K₂SiF₆ без KI и с добавкой 2 мол. % KI.

На рисунке 1 приведены вольтамперные зависимости, полученные на стеклоглеродном катоде в расплаве KF-KCl-K₂SiF₆ при температуре 750 °С с добавкой 2 мол. % KI и без нее.

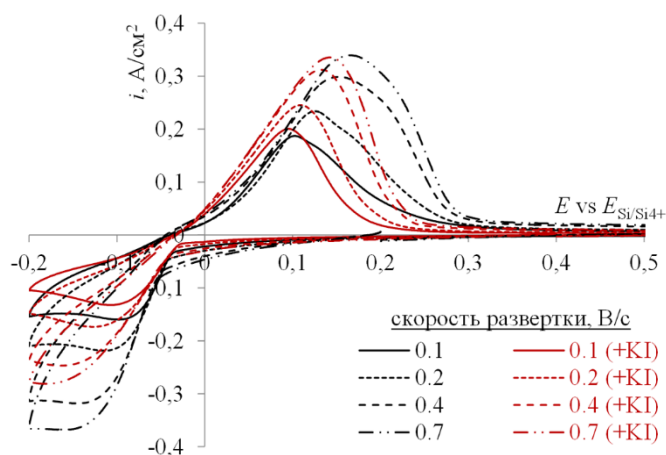


Рис. 1. Вольтамперограммы, полученные на стеклоглероде при температуре 750 °С в расплавах (мол. %) 66,5KF–33,3KCl–0,23K₂SiF₆ и 65,2KF–32,6KCl–2,0KI–0,23K₂SiF₆

На зависимостях виден один катодный и один анодный пики, характеризующие процессы электровосстановления ионов кремния и окисления электроосажденного кремния. Причем наличие одного катодного пика свидетельствует о протекании исследуемого катодного процесса в одну стадию: $\text{Si}^{4+} + 4e^- = \text{Si}^0$, а несимметричность анодного пика может указывать на двухстадийное окисление кремния, окисление кремния до разных электроактивных ионов и на диффузионные затруднения в приэлектродном слое. При увеличении скорости развертки потенциал пика катодной плотности тока смещается в отрицательную область, что характерно для электрохимических реакций, протекающих по механизму квазиобратимой или необратимой электрохимической реакции. При потенциалах отрицательнее -0,2 В наблюдается волна, связанная с началом электровосстановления катионов калия.

Аналогичные вольтамперные зависимости получены в расплаве KF-KCl-K₂SiF₆ с добавкой 2 мол. % KI. Это указывает на сохранение механизма исследуемого процесса в целом. Отличиями вольтамперных зависимостей являются меньшие катодные токи и, связанные с этим эффектом, менее растянутые по оси потенциалов анодные пики растворения кремния. Основной причиной снижения катодных токов может являться изменение угла смачивания стеклоглерода расплавом при добавлении йодида калия, что обусловлено изменением межфазного натяжения на границе стеклоглерод / расплав KF-KCl-K₂SiF₆ при добавлении в него KI. В этом случае добавка KI может оказывать вышеотмеченное влияние не на катодный ток, а на поверхность рабочего стеклоглеродного электрода.

Для учета влияния формирующегося в ходе поляризации мениска на трехфазной границе электрод — расплав — атмосфера на реальную площадь контакта электрод — электролит были получены вольтамперные

зависимости при разных погружениях рабочего электрода в расплав. По полученным токам катодных пиков оценивали влияние мениска на трехфазной границе на рабочую площадь электрода, используя выражения:

$$\frac{I_1}{S_1 + \Delta S} = \frac{I_2}{S_2 + \Delta S} = \frac{I_3}{S_3 + \Delta S}; \quad (1)$$

$$\Delta S = \frac{I_1 S_2 - I_2 S_1}{I_2 - I_1} = \frac{I_1 S_3 - I_3 S_1}{I_3 - I_1} = \frac{I_2 S_3 - I_3 S_2}{I_3 - I_2}, \quad (2)$$

где I_1, I_2, I_3 — ток катодного пика при погружениях электрода 5, 10 и 15 мм; S_1, S_2, S_3 — измеренные рабочие площади электрода при тех же погружениях соответственно, см².

На рисунке 2 приведены зависимости плотности тока катодных пиков от скорости развертки потенциала при разных погружениях стеклоуглеродного электрода. При погружении стеклоуглеродного электрода на глубину 5 мм в расплав без KI, рассчитанная величина пика катодной плотности тока имеет максимальное значение и уменьшается по мере увеличения глубины погружения электрода. При этом в расплаве, содержащем 2 мол. % KI, наблюдали обратную зависимость. Это позволяет сделать вывод, что добавление KI приводит к уменьшению угла смачивания стеклоуглеродного электрода (см. рис. 2).

Оцененные по выражениям (1) и (2) относительные изменения реальной площади рабочего электрода, обусловленные формированием мениска расплава на электроде при его поляризации, составили +12,9 % для расплава KF–KCl–K₂SiF₆ и –10,9 % для этого же расплава с добавкой 2,0 мол. % KI при прочих равных условиях. С учетом явлений смачиваемости реальные значения плотности тока катодных пиков при добавлении KI в расплав KF–KCl–K₂SiF₆ меняются в пределах 9 % (рис. 3), что не превышает предел погрешности измерений. Другими словами, на основании вольтамперных измерений можно сделать заключение, что добавка KI в размере 2 мол. % практически не оказывает влияние на скорость электроосаждения кремния. Более существенное влияние KI может наблюдаться при формировании зародышей кремния, что, в свою очередь, будет обуславливать морфологию осадка.

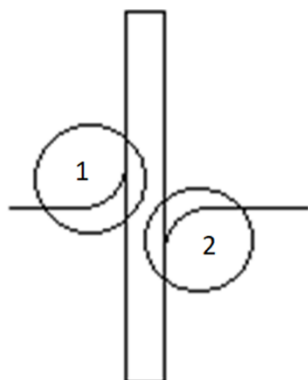


Рис. 2. Схематическое отображение изменения формы мениска при добавлении йодида калия в расплав KF–KCl–K₂SiF₆:
 1 — без KI; 2 — 2 мол. % KI

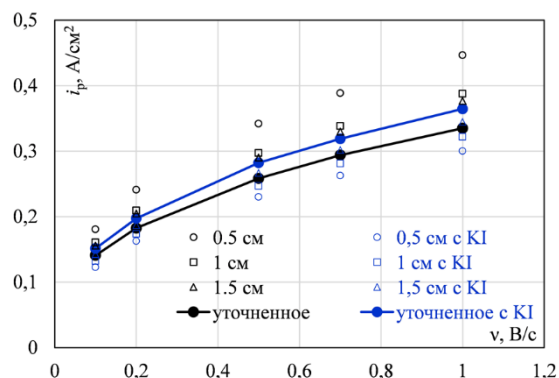


Рис. 3. Зависимости плотности тока катодных пиков от скорости развертки потенциала при разных погружениях стеклоуглеродного электрода в расплаве KF–KCl–K₂SiF₆ с добавкой 2 мол. % KI и без нее

Для определения влияния иодидной добавки на морфологию получаемых осадков кремния были проведены эксперименты по электроосаждению кремния из расплава KF–KCl–K₂SiF₆ без добавок и с добавкой 2 и 4 мол. %. Во всех случаях температура расплава составляла 750 °С, а электролиз осуществляли в гальваностатическом режиме на одинаково подготовленные стеклоуглеродные пластины при плотности катодного тока 0,02 А/см² в течение 120 мин.

На рисунке 4 приведены микрофотографии полученных осадков кремния. Осадок, полученный в расплаве без KI, представлен волокнами произвольной формы со средним диаметром 1–2 мкм. При добавлении в расплав йодида калия в размере 2 и 4 мол. % можно наблюдать агломерацию волокон кремния вплоть до формирования сплошного осадка кремния. По данным микрорентгеноспектрального анализа, осадки были представлены кремнием и поверхностным оксидом кремния (до 5 мас. %).

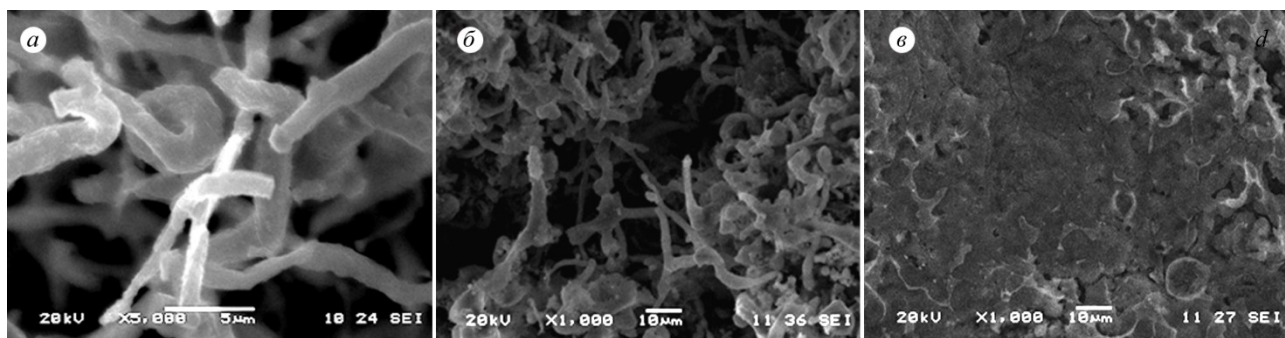


Рис. 4. Микрофотографии осадков кремния, полученных при электролизе расплава $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ на стеклоуглероде при катодной плотности тока 0.02 A/cm^2 и температуре $750 \text{ }^\circ\text{C}$:

a — без добавки KI; *b* — с добавкой 2 мол. % KI; *c* — с добавкой 4 мол. % KI

Таким образом, приведенные результаты электрохимических измерений и экспериментов по электроосаждению кремния указывают на существенное влияние иодида на морфологию осадков кремния, а именно: при добавлении и повышении концентрации иодида в расплаве следует ожидать сглаживание осадка при прочих равных условиях.

Заключение

1. Методом линейной вольтамперометрии изучен процесс электрохимического восстановления кремния на стеклоуглероде в расплаве KF (66,5 мол. %) — KCl (33,3 мол. %) — K_2SiF_6 (0,23 мол. %) без добавок йодида калия и с добавкой 2 мол. % йодида калия.

2. Установлено, что добавление в расплав KF (66,5 мол. %) — KCl (33,3 мол. %) — K_2SiF_6 (0,23 мол. %) йодида калия в количестве 2 мол. % приводит к изменению влияния мениска на трехфазной границе электрод / газовая фаза / расплав на реальную площадь электрода с +12,9 до -10,9 %.

3. Добавление 2 мол. % йодида калия в расплав KF (66,5 мол. %) — KCl (33,3 мол. %) — K_2SiF_6 (0,23 мол. %) не приводит к изменению механизма или кинетики электрохимического восстановления кремния на стеклоуглероде.

4. Добавление 2 и 4 мол. % йодида калия в расплав KF (66,5 мол. %) — KCl (33,3 мол. %) — K_2SiF_6 (0,23 мол. %) приводит к получению более агломерированных осадков для 2 мол. % KI и близких к сплошным осадкам для 4 мол. % KI.

Список источников

1. Кузнецова С. В., Долматов В. С., Кузнецов С. А. Вольтамперометрическое исследование электровосстановления комплексов кремния в хлоридно-фторидном расплаве // *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 797–803.
2. Bieber A. L., Massot L., Gibilaro M., Cassayre L., Chamelot P., Taxil P. Fluoroacidity evaluation in molten salts // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 56. P. 5022–5027.
3. Boen R., Bouteillon J. The electrodeposition of silicon in fluoride melts // *J. Appl. Electrochem.* 1983. Vol. 13. P. 277–288
4. Павленко О. Б., Устинова Ю. А., Жук С. И., Суздальцев А. В., Зайков Ю. П. Электроосаждение кремния из расплавов на основе легкоплавкой системы LiCl-KCl-CsCl // *Расплавы*. 2022. № 1. С. 49–60.
5. Гевел Т. А., Жук С. И., Леонова Н. М., Леонова А. М., Суздальцев А. В., Зайков Ю. П. Электроосаждение кремния из расплава $\text{KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ // *Расплавы*. 2022. № 4. С. 350–361.
6. Yasuda K., Kato T., Norikawa Yu., Nohira T. Silicon electrodeposition in a water-soluble KF-KCl molten salt: Properties of Si films on graphite substrates // *J. Electrochem. Soc.* 2021. Vol. 168. P. 112502.
7. Zhuk S. I., Isakov A. V., Apisarov A. P., Grishenkova O. V., Isaev V. A., Vovkotrub E. G., Zaikov Yu. P. Electrodeposition of continuous silicon coatings from the $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ melts // *J. Electrochem. Soc.* 2017. Vol. 164 (8). P. H5135.
8. Жук С. И., Гевел Т. А., Зайков Ю. П. Влияние материала подложки на кинетику и механизм электроосаждения кремния из расплава $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$ // *Расплавы*. 2021. № 4. С. 354–364.
9. Laptsev M. V., Isakov A. V., Grishenkova O. V., Vorob'ev A. S., Khudorozhkova A. O., Akashev L. A., Zaikov Yu. P. Electrodeposition of thin silicon films from the $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ melt // *J. Electrochem. Soc.* 2020. Vol. 167 (4). P. 042506.

References

1. Kuznetsova S. V., Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Voltammetric study of electroreduction of silicon complexes in a chloride-fluoride melt. *Rus. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, pp. 742–748.
2. Bieber A. L., Massot L., Gibilaro M., Cassayre L., Chamelot P., Taxil P. Fluoroacidity evaluation in molten salts. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, pp. 5022–5027.
3. Boen R., Bouteillon J. The electrodeposition of silicon in fluoride melts. *J. Appl. Electrochem.*, 1983, vol. 13, pp. 277–288.

- Pavlenko O. B., Ustinova Yu. A., Zhuk S. I., Suzdaltsev A. V., Zaikov Yu. P. Silicon electrodeposition from low-melting LiCl — KCl — CsCl melts. *Rus. Met. (Metally)*, 2022, vol. 2022 (8), pp. 818–824.
- Gevel T. A., Zhuk S. I., Leonova N. M., Leonova A. M., Suzdaltsev A. V., Zaikov Yu. P. Electrodeposition of silicon from the KCl — CsCl — K₂SiF₆ melt. *Rus. Met. (Metally)*, vol. 2022 (8), pp. 958–964.
- Yasuda K., Kato T., Norikawa Yu., Nohira T. Silicon electrodeposition in a water-soluble KF — KCl molten salt: Properties of Si films on graphite substrates. *J. Electrochem. Soc.*, 2021, vol. 168, pp. 112502.
- Zhuk S. I., Isakov A. V., Apisarov A. P., Grishenkova O. V., Isaev V. A., Vovkotrub E. G., Zaikov Yu. P. Electrodeposition of continuous silicon coatings from the KF — KCl — K₂SiF₆ melts. *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164 (8), p. H5135.
- Zhuk S. I., Gevel T. A., Zaikov Yu. P. Vliyaniye materiala podlozhki na kinetiku i mekhanizm elektroosazhdeniya kremniya iz rasplava KCl — KF — K₂SiF₆ [Influence of the substrate material on the kinetics and mechanism of silicon electrodeposition from the KCl — KF — K₂SiF₆ melt]. *Raspilavy [Melts]* 2021, no. 4, pp. 354–364. (In Russ.).
- Laptev M. V., Isakov A. V., Grishenkova O. V., Vorob'ev A. S., Khudorozhkova A. O., Akashev L. A., Zaikov Yu. P. Electrodeposition of thin silicon films from the KF — KCl — KI — K₂SiF₆ melt. *J. Electrochem. Soc.*, 2020, vol. 167, no. 4, p. 042506.

Информация об авторах

С. И. Жук — младший научный сотрудник, <http://orcid.org/0000-0003-2889-7318>;

Л. И. Минченко — инженер;

А. В. Суздальцев — доктор химических наук, заведующий лабораторией;

А. В. Исаков — кандидат химических наук, заведующий лабораторией;

Ю. П. Зайков — доктор химических наук, научный руководитель Института.

Information about the authors

S. I. Zhuk — young researcher;

L. I. Minchenko — engineer;

A.V. Suzdaltsev — Dr. Sc. (Chemistry), lab head;

A.V. Isakov — PhD (Chemistry), lab head;

Yu. P. Zaikov — Dr. Sc. (Chemistry), Scientific Director of the Institute.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.

The article was submitted 30.01.2022; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 658.567.1
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.015

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ УТИЛИЗАЦИИ ОПАСНЫХ ОТХОДОВ НА ФЕДЕРАЛЬНОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИТАРНОМ ПРЕДПРИЯТИИ «ПО «МАЯК»»

**Юрий Алексеевич Занора¹, Павел Александрович Андронников²,
Анна Евгеньевна Перепёлкина³, Надежда Валерьевна Бехтерева⁴,
Валерия Александровна Балакина⁵, Людмила Владимировна Купченкова⁶**

^{1–5}Федеральное государственное унитарное предприятие «ПО «Маяк»», Озерск, Россия

⁶Филиал производственного объединения «Маяк» — «Базальт», Саратов, Россия

¹IAZanora@po-mayak.ru

²paandronnikov@po-mayak.ru

³AEPerepelkina@po-mayak.ru

⁴NVBekhtereva@po-mayak.ru

⁵VABalakina@po-mayak.ru

⁶otios@sarbazalt.ru

Аннотация

Рассматривается опыт применения имеющихся на ФГУП «ПО «Маяк»» технологий утилизации отходов производства II и V классов опасности с учетом действующей в Российской Федерации системы обращения с отходами производства и потребления. Показаны пути решения возникающих вопросов с правовой точки зрения в рамках последних изменений природоохранного законодательства.

Ключевые слова

отходы производства и потребления, вторичные ресурсы, утилизация отходов, вакуумная индукционная печь

Для цитирования:

Опыт применения различных технологий утилизации опасных отходов на Федеральном государственном унитарном предприятии «ПО «Маяк»» / Ю. А. Занора [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 87–91. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.015

Original article

EXPERIENCE IN THE APPLICATION OF VARIOUS TECHNOLOGIES FOR THE DISPOSAL OF HAZARDOUS WASTE AT FSUE “PA “MAYAK”»

**Yurij A. Zanora¹, Pavel A. Andronnikov², Anna E. Perepelkina³, Nadezhda V. Bekhtereva⁴,
Valeriya A. Balakina⁵, Lyudmila V. Kupchenkova⁶**

^{1–5}Federal State Unitary Enterprise “Mayak Production Association”, Ozersk, Russia

⁶Branch of FSUE “PO “Mayak” — “Bazalt”, Saratov, Russia

¹IAZanora@po-mayak.ru

²paandronnikov@po-mayak.ru

³AEPerepelkina@po-mayak.ru

⁴NVBekhtereva@po-mayak.ru

⁵VABalakina@po-mayak.ru

⁶otios@sarbazalt.ru

Abstract

The article discusses the experience of using technologies for the disposal of industrial waste of hazard classes II and V available at FSUE “PO “Mayak”, taking into account the system of waste management of production and consumption in the Russian Federation. The ways of solving emerging issues from a legal point of view within the framework of recent changes in environmental legislation are shown.

Keywords

production and consumption waste, secondary resources, waste disposal, vacuum induction furnace

For citation:

Experience in the application of various technologies for the disposal of hazardous waste at fsue “PA “MAYAK” / Yu. A. Zanora [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 87–91. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.015

Введение

В настоящее время на ФГУП «ПО «Маяк»» существует утвержденная концепция развития системы по обращению с отходами производства и потребления (далее — ОПП) в период до 2030 г. (далее — концепция), в которой определены оптимальные сценарии обращения с ОПП по основным

отходаобразующим видам деятельности предприятия. Концепцией рекомендован иерархический порядок обращения с ОПП [1]. Одним из приоритетных направлений в соответствии с принципами иерархического порядка является предотвращение образования ОПП. Решение указанной задачи возможно при использовании технологий утилизации ОПП различных классов опасности на предприятии и получения из них сырья для дальнейшего использования в различных технологических процессах с учетом последних требований законодательства [2, 3].

В статье представлен опыт утилизации опасных отходов, содержащих бериллий (II, III классы опасности), и отходов лома бетона и железобетона (V класс опасности).

Результаты

В технологических процессах, используемых в филиале ФГУП «ПО «Маяк»» — «Базальт» образуется отход II класса опасности «Стружка бериллия незагрязненная», код ФККО 36121225222. В целях соответствия современным требованиям иерархического порядка [1] данный вид отходов, подвергается утилизации непосредственно в филиале. Технологический процесс утилизации происходит с использованием технологии вакуумной индукционной плавки. Кроме отхода «Стружка бериллия незагрязненная», код ФККО 36121225222, в филиале также утилизируются другие опасные отходы: «Шлак плавки бериллия, содержащий бериллий в количестве более 20 %» (код ФККО 35702831202) и «Шлак выплавки меднобериллиевой лигатуры, содержащий бериллий менее 20 %» (код ФККО 35572531203) (III класс опасности).

Процесс утилизации отходов, содержащих бериллий, проводится с использованием установки ВИП-20-16, которая представляет собой вакуумную индукционную печь, предназначенную для рафинировочной очистки металла. Отходы загружаются в плавильную камеру, процесс ведется при температуре около 1600 °С. Плавка может проводиться как в вакууме, так и в инертной атмосфере в зависимости от требований к технологическому процессу и получаемому сырью. Установка работает в автоматическом режиме под контролем оператора. Ежегодно в филиале предприятия утилизации подвергается около трех тонн бериллийсодержащих ОПП для дальнейшего использования в технологических процессах.

Процесс утилизации ОПП II и III классов опасности проводится в соответствии с имеющейся на предприятии лицензией на обращение с отходами, выданной органами Росприроднадзора.

Принцип предотвращения образования ОПП с использованием технологий утилизации и дальнейшего получения полезной продукции используется на предприятии также в отношении отходов лома бетона и железобетона, имеющих V класс опасности, и не требует в данном случае наличия специальной лицензии.

В соответствии с мероприятиями ФЦП ЯРБ-2 на период с 2023 по 2030 гг. на ФГУП «ПО «Маяк»» запланированы к выводу из эксплуатации путем сноса ряд зданий и сооружений. Согласно результатам расчета по образованию ОПП от вывода из эксплуатации здания бывшей котельной радиохимического завода (здание 172) в 2023 г. значительная доля приходится на отходы V класса опасности, а именно отходы бетона и железобетона (далее — лом бетонных изделий). В табл. 1 приведены наименования данных видов отходов в соответствии с федеральным классификационным каталогом отходов (далее — ФККО).

Таблица 1

Отходы производства и потребления,
образующиеся при выводе из эксплуатации здания котельной

Отход	Класс опасности	Код ФККО
Лом бетонных изделий, отходы бетона в кусковой форме	V	8 22 201 01 21 5
Лом железобетонных изделий, отходы железобетона в кусковой форме	V	8 22 301 01 21 5

В 2023 г. запланировано образование около 60 000 т лома бетонных изделий. Поскольку все ОПП относятся к V классу опасности, то самым простым решением является их размещение на собственном полигоне для захоронения отходов ФГУП «ПО «Маяк»» (далее — полигон). Однако оставшаяся емкость действующего полигона составляет, по предварительным расчетам, 53 555,319 т.

На рисунке представлена схема заполнения полигона в случае размещения на нем ОПП от сноса здания котельной.



Заполнение полигона для захоронения отходов

Как видно из рис. 1, оставшейся емкости полигона недостаточно для размещения всех ОПП, образующихся от сноса здания котельной. При их размещении на полигоне останется еще около 5 633,8 т ОПП.

В связи с этим предлагается рассмотреть ОПП V класса опасности в качестве вторичных ресурсов. Такая возможность появляется в соответствии с Федеральным законом от 14 июля 2022 г. № 268-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон «Об отходах производства и потребления» и отдельные законодательные акты Российской Федерации». Изменение вступает в силу с 1 марта 2023 г.

Новым законом вводятся следующие понятия: 1) вторичные ресурсы — отходы, которые или части которых могут быть повторно использованы для производства товаров, выполнения работ, оказания услуг или получения энергии и которые получены в результате раздельного накопления, сбора или обработки отходов либо образованы в процессе производства; 2) вторичное сырье — продукция, полученная из вторичных ресурсов непосредственно (без обработки) или в соответствии с технологическими процессами, методами и способами, предусмотренными документами в области стандартизации Российской Федерации, которая может использоваться в производстве другой продукции и (или) иной хозяйственной деятельности. Важным моментом при обращении с вторичными ресурсами является тот факт, что вторичные ресурсы подлежат утилизации и их захоронение не допускается. Юридические лица, индивидуальные предприниматели, в результате хозяйственной и (или) иной деятельности которых образовались вторичные ресурсы, обязаны обеспечить их раздельный сбор и дальнейшую утилизацию самостоятельно либо обязаны обеспечить передачу ОПП другим лицам в целях утилизации (в случае отсутствия собственных мощностей).

Исходя из этого, предлагается ОПП, приведенные в табл. 1, подвергнуть утилизации (переработке с целью дальнейшего использования) на вводимых в эксплуатацию мощностях службы экологии предприятия, а именно на дробильно-сортировочном комплексе КЗ Liming, основные технические характеристики которого приведены в табл. 2.

Таблица 2

Основные технические характеристики дробильно-сортировочного комплекса КЗ Liming

Параметр	Значение
<i>Дробильно-сортировочный комплекс КЗ</i>	
Производительность, т/ч	180
Общая мощность, кВт	362,4
Габаритные размеры Д × В × Ш, мм	59000 × 5665 × 25000
<i>Мобильная щековая дробилка с вибропитателем КЗЕ760-1; бункер 15 м³ с питателем SP1220; ленточные конвейеры; магнитный железотделитель</i>	
Общая мощность, кВт	158,9
Габаритные размеры Д × В × Ш, мм	25889 × 5665 × 4870
Вес, кг	84 820
<i>Мобильная конусная дробилка с виброгрохотом КЗН160S-2; ленточные конвейеры</i>	
Общая мощность, кВт	203,5
Габаритные размеры Д × В × Ш, мм	27860 × 5500 × 7100
Вес, кг	74 930

Дробильно-сортировочный комплекс состоит из оборудования, размещенного в определенном порядке, соответствующем технологическому процессу. Оборудование предназначено для дробления твёрдых пород с производительностью от 100 до 300 т/ч. Все части, входящие в состав дробильно-сортировочного комплекса (мобильная щековая дробилка, мобильная конусная дробилка, бункер с вибропитателем, конвейерная система и металлодетектор), имеют гибкую конфигурацию, что позволяет выполнять такие операции, как грубое дробление, грохочение; тонкое дробление, грохочение; грубое дробление, мелкое дробление, производство песка и грохочение.

Дробильно-сортировочный комплекс используется для первичного дробления материала и устанавливается в непосредственной близости от места использования. Его легко устанавливать и перемещать. Использование мобильных установок — это верное технологическое решение в отношении оптимизации производительности и снижения эксплуатационных затрат, поскольку можно производить переработку и получать материал высокого качества в больших объёмах. Технологический процесс выглядит следующим образом: лом бетонных изделий экскаватором подается в щековую дробилку, где происходит измельчение кусков до 200 мм. После чего с помощью ленточного конвейера раздробленные куски направляются в конусную дробилку, где измельчаются на разные фракции и далее ленточным конвейером подаются в агрегат грохочения, состоящий из грохота и перегрузочных ленточных конвейеров. На грохоте устанавливаются сита с ячейками, допускающими прохождение кусков различных фракций. Далее куски различных фракций ленточными конвейерами направляются в отдельные накопительные емкости.

В результате процесса утилизации лома бетонных изделий (см. табл. 1), образованных при разрушении зданий и сооружений, с использованием дробильно-сортировочного комплекса будут получены щебеночные смеси из дробленого бетона и железобетона (неорганический зернистый сыпучий материал с зёрнами крупностью свыше 5 мм).

Щебень, песок и песчано-щебеночные смеси, получаемые из лома бетонных изделий, должны соответствовать требованиям ГОСТ 32495–2013 и изготавливаться по технологической документации, утвержденной предприятием-изготовителем.

Для правильного оформления технологической документации на вторичное сырьё, получаемое в процессе утилизации лома бетонных изделий, необходимо выполнить комплекс работ по сертификации: 1) получить информацию о составе продукта; 2) разработать технические условия (далее — ТУ) на данный продукт в соответствии с требованиями Росстандарта; 3) зарегистрировать технические условия в ФГБУ «Российский институт стандартизации» с внесением информации в специальный реестр технических условий; 4) разработать технический регламент; 5) получить сертификат соответствия продукции ГОСТу или ТУ; 6) получить экологический сертификат на продукцию.

Выполнение комплекса работ по сертификации в указанном объеме снимет большинство вопросов надзорных органов вне зависимости от их подведомственности. После выполнения вышеописанных мероприятий полученная продукция может быть использована в качестве заполнителей для бетонов и растворов различного назначения, материалов для оснований автомобильных дорог, устройства обочин, в качестве компонентов готовых смесей, для рекультивации, благоустройства и планировки территорий, а также при проведении технологических работ по ликвидации объектов ядерного наследия.

Выводы

В заключение следует отметить, что предлагаемые подходы к обращению с ОПП (раздельный сбор отходов, перевод части ОПП во вторичные ресурсы, использование собственных технологических мощностей для утилизации ОПП различных классов опасности непосредственно на предприятии) дают возможность ФГУП «ПО «Маяк»» оптимизировать процессы при обращении с ОПП, уменьшить размеры ежегодной платы за НВОС и следовать всем современным нормативным требованиям природоохранного законодательства [4, 5].

Список источников

1. ГОСТ Р 56828.22-2017. Национальный стандарт Российской Федерации. Наилучшие доступные технологии. Ресурсосбережение. Стратегии, принципы и методы экологически ориентированного обращения с отходами (утв. и введен в действие Приказом Росстандарта от 02.08.2017 № 786-ст).
2. Об отходах производства и потребления: Федер. закон от 24.06.1998 № 89-ФЗ (в ред. от 25.12.2018 № 483-ФЗ).

3. Об утверждении перечня видов отходов производства и потребления, в состав которых входят полезные компоненты, захоронение которых запрещается: распоряжение Правительства РФ от 25.07.2017 № 1589-р.
4. Руководство по эксплуатации ВЭТУ 231.00.00.00.РЭ «Вакуумная индукционная печь типа ВИП 20-16».
5. Об охране окружающей среды: Федер. закон от 10.01.2002 № 7-ФЗ (ред. от 26.03.2022).

References

1. GOST R 56828.22-2017. *Nacional'nyj standart Rossijskoj Federacii. Nailuchshie dostupnye tekhnologii. Resursosberezhenie. Strategii, principy i metody ekologicheskii orientirovannogo obrashcheniya s othodami (utv. i vveden v dejstvie Prikazom Rosstandarta ot 02.08.2017 № 786-st)*. [National Standard of the Russian Federation. The best available technologies. Resource conservation. Strategies, principles and methods of environmentally oriented waste management] (approved and put into effect by Rosstandart Order No. 786-st dated 02.08.2017). (In Russ.).
2. *Ob othodah proizvodstva i potrebleniya: Feder. zakon* [On Production and consumption waste: Federal Law], No. 89-FL of 24.06.1998 (as amended on 25.12.2018 No. 483-FL). (In Russ.).
3. *Ob utverzhdenii perechnya vidov othodov proizvodstva i potrebleniya, v sostav kotorykh vkhodyat poleznye komponenty, zahoroneniye kotorykh zapreshchaetsya: rasporyazhenie Pravitel'stva RF* [On approval of the list of types of production and consumption waste, which include useful components, the disposal of which is prohibited: Decree of the Government of the Russian Federation] dated 25.07.2017 No. 1589-d. (In Russ.).
4. *Rukovodstvo po ekspluatatsii VETU 231.00.00.00.RE "Vakuumnaya indukcionnaya pech' tipa VIP 20-16"* [Operation manual VETU 231.00.00.00.RE "Vacuum induction furnace type VIP 20-16"]. (In Russ.).
5. *Ob ohrane okruzhayushchej sredy: Feder. zakon* [On Environmental Protection: Federal Law No. 7-FL of 10.01.2002] (as amended on 26.03.2022). (In Russ.).

Информация об авторах

Ю. А. Занора — начальник группы по обращению с отходами производства и потребления;
П. А. Андронников — заместитель главного инженера — начальник службы экологии;
А. Е. Перепёлкина — начальник отдела охраны окружающей среды и экологической безопасности службы экологии;
Н. В. Бехтерева — инженер по экологической безопасности 2-й категории;
В. А. Балакина — инженер по экологической безопасности;
Л. В. Купченкова — инженер по охране окружающей среды (эколог).

Information about the authors

Yu. A. Zanora — head of the production and consumption waste management group;
P. A. Andronnikov — deputy chief engineer — head of the Ecology Service;
A. E. Perepelkina — head of the department of environmental protection and environmental safety of the Ecology Service;
N. V. Bekhtereva — environmental safety engineer of the second category;
V. A. Balakina — environmental safety engineer;
L. V. Kupchenkova — environmental engineer (ecologist).

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 544.478
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.016

СОЧЕТАНИЕ МИКРОВОЛНОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ С ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ С АВТОГОРЕНИЕМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

**Сима Мамед гызы Зульфугарова¹, Зулейха Фикрет гызы Алескерова²,
Гюнель Рамиз гызы Азимова³, Улдуз Расул гызы Гулиева⁴**

^{1, 2, 3, 4}*Институт катализа и неорганической химии Министерства образования и науки*

Азербайджана, Баку, Азербайджан

¹*zsm07@mail.ru*

²*zuleyxaalasgarova@gmail.com*

³*ezimova2015@gmail.com*

⁴*ulduzquliyeva02gmail.com*

Аннотация

Представлены результаты исследования реакции окисления монооксида углерода на двойных и тройных кобальтсодержащих оксидных катализаторах, полученных золь-гель методом с автогорением и использованием микроволновой технологии. Установлены условия сочетания микроволновой обработки с золь-гель методом с автогорением. Использована энергия микроволн для «поджигания» геля без дальнейшего продолжительного облучения, каталитическая активность полученных оксидных систем в окислительной конверсии монооксида углерода сравнима с активностью аналогичных образцов, полученных золь-гель методом с традиционным горением.

Ключевые слова:

золь-гель, микроволновая технология, монооксид углерода, катализатор

Для цитирования:

Сочетание микроволновой технологии с золь-гель методом с автогорением для получения катализаторов низкотемпературного окисления монооксида углерода / С. М. Зульфугарова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 92–96. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.016

Original article

COMBINATION OF MICROWAVE TECHNOLOGY WITH SOL-GEL METHOD WITH AUTO-COMBUSTION FOR OBTAINING CATALYSTS FOR LOW-TEMPERATURE OXIDATION OF CARBON MONOXIDE

Sima M. Zulfugarova¹, Zuleikha F. Aleskerova², Gunel R. Azimova³, Ulduz R. Guliyeva⁴

^{1, 2, 3, 4}*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of the Ministry of Education and Science of Azerbaijan,*

Baku, Azerbaijan

¹*zsm07@mail.ru*

²*zuleyxaalasgarova@gmail.com*

³*ezimova2015@gmail.com*

⁴*ulduzquliyeva02gmail.com*

Abstract

The results of a study of the reaction of carbon monoxide oxidation on double and triple cobalt-containing oxide catalysts obtained by the sol-gel method with auto-combustion and the use of microwave technology are presented. The conditions for combining microwave treatment with the sol-gel method with auto-combustion are established. The use of microwave energy to "ignite" the gel without further prolonged irradiation, the catalytic activity of the obtained oxide systems in the oxidative conversion of carbon monoxide is comparable to the activity of similar samples obtained by the sol-gel method with traditional combustion

Keywords:

sol-gel, microwave technology, carbon monoxide, catalyst

For citation:

Combination of microwave technology with sol-gel method with auto-combustion for obtaining catalysts for low-temperature oxidation of carbon monoxide / S. M. Zulfugarova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 92–96. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.016

Введение

Реакция низкотемпературного окисления монооксида углерода продолжает сохранять актуальность в контексте очистки воздуха и снижения автомобильных выбросов.

Для синтеза активного катализатора окисления монооксида углерода до углекислого газа без использования благородных металлов применяют оксиды металлов Fe, Ni, Mn, Cu, Co, Cr, Ni, ферриты, сложные системы на основе смешанных оксидов Cu, Mn, Ce и Co [1–4]. Среди них кобальтсодержащим катализаторам, как оксидным, так и более сложного состава, посвящено немало работ [5–7].

Существуют различные способы получения катализаторов — соосаждение, термическое разложение солей, золь-гель метод, керамический. Формирование структуры катализатора протекает при высокой температуре при спекании. Этот процесс является твердофазным и требует длительной термообработки. Поэтому для ускорения твердофазных процессов часто используют механохимию [8], различные виды воздействия, в том числе микроволновое излучение [9, 10].

В данной работе представлены результаты исследования реакции окисления монооксида углерода на двойных и тройных кобальтсодержащих оксидных катализаторах, полученных золь-гель методом с автогорением и использованием микроволновой обработки.

Экспериментальная часть

Были синтезированы двухкомпонентные кобальт-железооксидные системы с соотношением $\text{Co} : \text{Fe} = 1 : 1, 1 : 2$ и $2 : 1$ и трехкомпонентные Co-Mn-Fe- и Co-Cu-Fe-оксидные композиции с соотношением компонентов $1 : 1 : 1$. Прекурсорами для синтеза указанных систем были нитраты солей соответствующих металлов — $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, в качестве комплексообразователя и «горючего» — лимонная кислота. Водные растворы рассчитанных количеств солей и органического реагента перемешивали на магнитной мешалке с нагреванием до образования геля. Полученный гель помещали в нагретый до $175\text{--}190\text{ }^\circ\text{C}$ сушильный шкаф, в котором происходило его полное высыхание и затем возгорание. Микроволновую технологию использовали для получения катализаторов твердофазным синтезом из оксидов, а также горением полученного золь-гель методом геля в микроволновом поле.

В качестве исходных веществ для твердофазного синтеза были использованы оксид двухвалентного кобальта и магнетита (Fe_3O_4) с содержанием железа 70,4 % (ГОСТ 16589–86), в мольном соотношении $1 : 2 \div 3$. Последовательность операций осуществляли по следующей методике: взятые в определенном стехиометрическом соотношении реактивные оксиды металлов и магнетита в течение часа гомогенизировали перетиранием в агатовой ступке в среде этилового спирта до полного его высыхания. Затем полученную смесь помещали в кварцевый стакан и подвергали микроволновой обработке.

Микроволновой золь-гель синтез осуществляли двумя способами: 1) гель подвергали микроволновой обработке до полного прекращения горения с образованием порошка в течение нескольких минут; 2) микроволновую обработку геля прекращали в момент загорания, то есть энергия микроволн использовалась для поджигания геля без дальнейшего продолжительного облучения, и даже при низкой мощности магнетрона на это уходило несколько секунд.

Рентгенофазовый анализ продуктов был проведен на автоматическом дифрактометре D 2Phazer фирмы Bruker с источником $\text{CuK}\alpha$ -излучения. ИК-спектры были сняты на спектрометре FTIR Alfa фирмы Bruker. Измерение удельной поверхности образцов определяли низкотемпературной адсорбцией азота по многоточечному методу БЭТ на приборе SORBI-MS (Россия).

Полученные порошки оксидных систем в количестве 1 г смешивали со связующим (алюмогелем), формовали в гранулы, сушили на воздухе, дальнейшую термическую обработку проводили в сушильном шкафу и муфельной печи при температуре соответственно 135 и $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Окисление CO проводили проточным методом при соотношении $\text{CO} : \text{воздух} = 1 : (3\text{--}5)$, объемной скорости $6000\text{--}12000\text{ ч}^{-1}$. Анализ проводили на хроматографе ЛХМ в двух колонках с сорбентами СаА и порошак Q.

Обсуждение

Система Co-Fe

Рентгенофазовый анализ полученной золь-гель методом с автогорением двухкомпонентной Co-Fe-системы с соотношением $1 : 2$ показал образование феррита кобальта CoFe_2O_4 , а также небольшого количества двойного оксида железа Fe_3O_4 (рис. 1, а). В ИК-спектре также наблюдалась характерная для ферритов полоса при $547, 56\text{ см}^{-1}$ см (рис. 1, б). Фазовый состав образца с соотношением $\text{Co-Fe} = 1 : 1$ состоит из оксидов кобальта, железа и феррита, а образца с соотношением $\text{Co-Fe} = 2 : 1$ — из оксида кобальта и феррита.

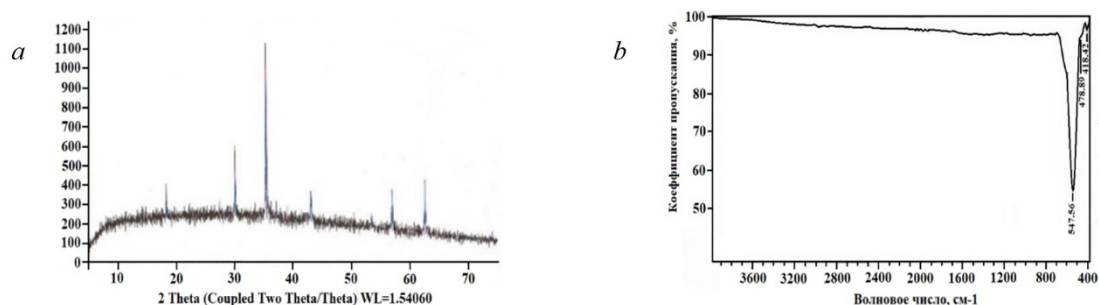


Рис. 1. Дифрактограмма (а) и ИК-спектр (б) образца Co-Fe = 1 : 2, полученного золь-гель методом с автогорением

Каталитическая активность образцов с различным соотношением металлов, приготовленных различными способами, была исследована в реакции окисления монооксида углерода в диоксид. Результаты экспериментов приведены на рис. 2.

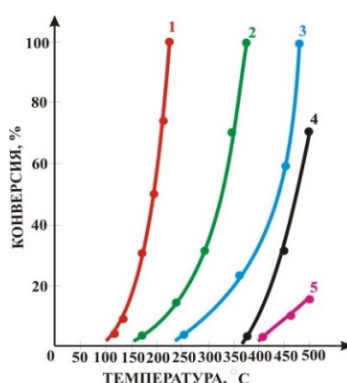


Рис. 2. Зависимость конверсии монооксида углерода от температуры на каталитической системе Co-Fe, синтезированной различными способами: золь-гель методом с горением (1 — Co-Fe = 2 : 1; 2 — Co-Fe = 1 : 1; 3 — Co-Fe = 1 : 2), горением геля в микроволновом поле (4 — Co-Fe = 1 : 2), микроволновым синтезом из оксидов (5 — Co-Fe = 1 : 2)

Из рисунка 2 видно, что на всех синтезированных образцах полная конверсия монооксида углерода достигается в области температур выше 350 °С. Исключение составляет образец с соотношением Co-Fe = 2 : 1, на котором 100 %-я конверсия CO в CO₂ протекает при температуре 200 °С. На образцах, полученных микроволновым золь-гель методом и микроволновым синтезом из оксидов, при 500 °С конверсия составляет 64 и 16 % соответственно, поэтому проведение реакции на этих образцах при более высоких температурах не представляло интерес. Образцы, полученные «поджиганием» геля в микроволновке, проявляют такую же активность, что и образцы, полученные обычным золь-гель методом с горением. Удельная поверхность образцов приведена в таблице, согласно которой относительно продолжительная микроволновая обработка приводит к уменьшению удельной поверхности, что сказывается на каталитической активности.

Значения удельной поверхности синтезированных образцов катализаторов

Катализатор и способ синтеза	Удельная поверхность, м ² /г
Co-Fe = 1 : 2, твердофазный микроволновой синтез из оксидов	0,2
Co-Fe = 1 : 2, микроволновой золь-гель синтез	1,5
Co-Fe = 1 : 2, золь-гель синтез с автогорением	12
Co-Fe = 1 : 1, то же	26
Co-Fe=2:1, »	28
Co-Mn-Fe, золь-гель синтез с автогорением	28
Co-Mn-Fe, микроволновой золь-гель синтез	1,8
Co-Cu-Fe, золь-гель синтез с автогорением	26
Co-Cu-Fe, микроволновой золь-гель синтез	2,2

Системы Co-Mn-Fe и Co-Cu-Fe

Фазовый состав трехкомпонентных систем, полученных золь-гель методом с горением, более сложный. Согласно данным РФА, Co-Mn-Fe-оксидная система состоит из CoFe_2O_4 , $\text{CoFe}_{0,8}\text{Mn}_{1,2}\text{O}_4$, Mn_3O_4 , Fe_3O_4 , а Co-Cu-Fe-оксидная система — из CuFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , CoCu_2O_3 , CuO . Таким образом, в исследуемых трехкомпонентных системах, полученных золь-гель методом с горением, помимо оксидов меди, железа и марганца, наблюдается образование феррита кобальта, как и в случае двухкомпонентной системы Co-Fe, а также феррита меди. Эти системы можно рассматривать как твердые растворы, так же как и двойные композиции. По мере усложнения состава возможны различные комбинации смешанных оксидов.

Введение марганца и меди в систему Co-Fe приводит к увеличению ее активности, что проявляется в понижении температуры полной конверсии CO до 160–180 °С, причем за более короткое время — 10–12 мин. При более низких температурах (140–150 °С) время достижения полной конверсии CO составляет около 15 мин. Энергия активации реакции окисления CO на этих системах составляет 30–31 кДж/моль.

Эти тройные системы были получены также золь-гель методом с микроволновым горением. И по аналогии с двойной оксидной системой наблюдались аналогичные зависимости, то есть уменьшение каталитической активности при продолжительной микроволновой обработке и высокая каталитическая активность при микроволновом «поджигании» геля без дальнейшей микроволновой обработки, а также уменьшение удельной поверхности при микроволновой обработке (см. табл.).

Активность многокомпонентных катализаторов зависит от многих факторов: химического и фазового состава, структуры, дисперсности, удельной поверхности, наличия в структуре дефектов. Эти факторы связаны с условиями синтеза катализатора. Горение геля возникает при кратковременном тепловом воздействии на нее, что инициирует экзотермическую реакцию, благодаря которой дальнейшее горение происходит за счет собственного тепловыделения. При этом происходят различные физико-химические превращения (плавление, химическая реакция, диффузия), которые влияют на формирование состава и структуры. Синтезированные нами золь-гель методом с горением катализаторы являются многофазными оксидными системами переменного состава, поэтому для них характерно наличие всех видов дефектов твердых тел.

При получении оксидных систем твердофазным микроволновым синтезом из оксидов в результате очень быстрого подъема температуры и продолжительного времени обработки наблюдается агрегация полученных частиц [10]. Аналогичная картина наблюдается и при длительной микроволновой термической обработке геля. Как показали опыты, полученные этими способами катализаторы характеризуются низкими значениями удельной поверхности и не проявляют высокую каталитическую активность в окислении монооксида углерода.

Таким образом, установлены условия сочетания микроволновой обработки с золь-гель методом с автогорением для получения каталитически активных кобальтсодержащих оксидных систем, а именно использование энергии микроволн для «поджигания» геля без дальнейшего продолжительного облучения. Этот процесс происходит даже при низких мощностях магнетрона в течение нескольких секунд. В этих условиях каталитическая активность полученных оксидных систем в окислительной конверсии монооксида углерода сравнима с активностью аналогичных образцов, полученных золь-гель методом с традиционным горением.

Список источников

1. Royer S., Duprez D. Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides // *ChemCatChem*. 2011. V. 3. P. 24–65.
2. Xanthopoulou G. G., Novikovac V. A., Knysha Yu. A. and Amosova A. P. Nanocatalysts for Low-Temperature Oxidation of CO: Review // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2015. V. 17. P. 17–32.
3. Soliman N. K. Factors affecting CO oxidation reaction over nanosized materials: A review // *Journal of Materials Research and Technology*. 2019. V. 8. P. 2395–2407.
4. Zulfugarova S. M., Azimova G. R., Aleskerova Z. F., Qasimov R. J., Bayramov M. A., Ismailov E. H., Tagiyev D. B. Effect of preparation method of iron-, copper- containing oxide catalysts on their activity in the reaction of oxidation of carbon monoxide to carbon dioxide // *Chemical problems*. 2022. № 1 (20). P. 82–94.
5. Aniz C. U., Nair T. D. R. A study on catalysis by ferrosinels for preventing atmospheric pollution from carbon monoxide // *Open J. Phys. Chem*. 2011. V. 1 (3). P. 124–130.
6. Xie X., Li Y., Liu Z.-Q., Haruta M., Shen W. Low-temperature oxidation of CO catalysts by Co_3O_4 nanorods // *Appl. Catal. B*. 2009. V. 458. P. 746–749.
7. Grillo F. Low temperature oxidation of carbon monoxide: the influence of water and oxygen on the reactivity of a Co_3O_4 powder surface // *Appl. Catal. B*. 2004. V. 48. P. 267–274.
8. Nanosized copper ferrite materials: mechanochemical synthesis and characterization / E. Manova [et. al.] // *J. Solid State Chem*. 2011. Vol. 184. P. 1153–1158.

9. Ванецев А. С., Третьяков Ю. Д. Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов. // Успехи химии. 2007. № 76 (5). С. 435–453.
10. Литвишков Ю. Н., Зулфугарова С. М., Алескерова З. Ф., Гасангулиева Н. М., Шакунова Н. В., Аскеров А. Г. Микроволновый синтез ферритов (Co, Ni, Cu, Zn) // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91, вып. 5. С. 679–687.

References

1. Royer S., Duprez D. Catalytic oxidation of carbon monoxide over transition metal oxides. *ChemCatChem*, 2011, vol. 3, pp. 24–65.
2. Xanthopoulou G. G., Novikovic V. A., Knysha Yu. A. and Amosova A. P. Nanocatalysts for Low-Temperature Oxidation of CO: Review. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 2015, vol. 17, pp. 17–32.
3. Soliman N. K. Factors affecting CO oxidation reaction over nanosized materials: A review. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, vol. 8, pp. 2395–2407.
4. Zulfugarova S. M., Azimova G. R., Aleskerova Z. F., Qasimov R. J., Bayramov M. A., Ismailov E. H., Tagiyev D. B. Effect of preparation method of iron-, copper- containing oxide catalysts on their activity in the reaction of oxidation of carbon monoxide to carbon dioxide. *Chemical problems*, 2022, no. 1 (20), pp. 82–94.
5. Aniz C. U., Nair T. D. R. A study on catalysis by ferros spinels for preventing atmospheric pollution from carbon monoxide. *Open J. Phys. Chem.*, 2011, vol. 1 (3), pp. 124–130.
6. Xie X., Li Y., Liu Z.-Q., Haruta M., Shen W. Low-temperature oxidation of CO catalysts by Co₃O₄ nanorods. *Appl. Catal. B*, 2009, vol. 458, pp. 746–749.
7. Grillo F. Low temperature oxidation of carbon monoxide: the influence of water and oxygen on the reactivity of a Co₃O₄ powder surface. *Appl. Catal. B*, 2004, vol. 48, pp. 267–274.
8. Manova E., Tsoncheva T., Paneva D., Popova M., Velinov N., Kunev B., Tenchev K., Mitov I. J. Nanosized copper ferrite materials: Mechanochemical synthesis and characterization. *Solid State Chem.* 2011, vol. 184, pp. 1153–1158.
9. Vanetsev A. S., Tret'yakov Yu. D. *Mikrovolnoy sintez individual'nykh i mnogokomponentnykh oksidov* [Microwave Synthesis of Individual and Multicomponent Oxides]. *Uspekhi khimii* [Advances in Chemistry], 2007, vol. 76 (5), pp. 435–453. (In Russ.).
10. Litvishkov Yu. N., Zulfugarova S. M., Aleskerova Z. F., Gasangulieva N. M., Shakunova N. V., Askerov A. G. *Mikrovolnovy sintez ferritov (Co, Ni, Cu, Zn)* [Microwave synthesis of ferrites (Co, Ni, Cu, Zn)]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2018, vol. 91, no. 5, pp. 679–687. (In Russ.).

Информация об авторах

С. М. Зулфугарова — кандидат химических наук, заведующая лабораторией;
З. Ф. Алескерова — научный сотрудник;
Г. Р. Азимова — научный сотрудник;
У. Р. Гулиева — магистр.

Information about the authors

S. M. Zulfugarova — PhD (Chemistry), head of the laboratory;
Z. F. Aleskerova — researcher;
G. R. Azimova — researcher;
U. R. Guliyeva — master.

Статья поступила в редакцию 25.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 25.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 346.2 + 346.05 + 346.7
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.017

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ

Юлия Владимировна Иони¹, Иван Евгеньевич Рассказов²

¹Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия, Acidladj@mail.ru

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия, rasskazov.iv@yandex.ru

Аннотация

Описываются результаты восстановления композита на основе оксида графена, в структуру которого введены соли металлов. Композит представляет собой протяженную плотную пленку. Катионы металлов связаны с поверхностью оксида графена за счет кислородных функциональных групп. Материал далее восстанавливали химическим и термическим способами, а также обрабатывали в сверхкритическом изопропанол. Обработка в сверхкритических условиях приводит к восстановлению оксида графена, при этом соли металлов восстанавливаются до наночастиц металлов.

Ключевые слова:

оксид графена, восстановленный оксид графена, сверхкритический изопропанол, композиционный материал, наночастицы металлов

Благодарности:

исследования методом рентгенофазового анализа проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Исследование проведено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-19-00110).

Для цитирования:

Иони Ю. В., Рассказов И. Е. Восстановление композиционного материала на основе оксида графена и солей металлов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 97–101. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.017

Original article

REDUCING OF COMPOSITE BASED ON GRAPHENE OXIDE WITH METAL SALTS

Yulia V. Ioni¹, Ivan E. Rasskazov²

¹N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, Acidladj@mail.ru

²National University of Science and Technology (MISIS) my of Sciences, Moscow, Russia, rasskazov.iv@yandex.ru

Abstract

The results of reduction of a composite based on graphene oxide with metal salts introduced into its structure are described. The composite is an extended dense film. Metal cations are bound to the surface of graphene oxide through oxygen functional groups. The material was further reduced chemically and thermally, and also treated in supercritical isopropanol. Processing under supercritical conditions leads to the reduction of graphene oxide, while metal salts are reduced to metal nanoparticles.

Keywords:

graphene oxide, reduced graphene oxide, supercritical isopropanol, composite material, metal nanoparticles

Acknowledgments:

X-ray diffraction studies were carried out using the equipment of the Center for Collective Use of the FMI IGIC RAS. The article was prepared with the support of the Russian Science Foundation, project No. 22-19-00110.

For citation:

Ioni Yu. V., Rasskazov I. E. Reducing of composite based on graphene oxide with metal salts // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 97–101. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.017

Введение

В настоящее время проводятся непрерывные исследования с целью получения новых композиционных материалов, которые станут полезными в ряде отраслей промышленности. Использование наночастиц и наноматериалов в качестве основы для композитов уже давно не является чем-то экзотическими, а продолжает развиваться как самостоятельное материаловедческое направление [1, 2]. При использовании

в качестве основы для композитов 2D-наноматериалов может привести к получению тонких пленок с достаточной гибкостью и прочностью [3]. Яркими представителями являются материалы семейства графена (например, оксид графена или восстановленный оксид графена) [4, 5]. Оксид графена (ГО) представляет собой sp^2/sp^3 -гибридизованную двумерную решетку атомов углерода, на поверхности которой находятся различные кислородсодержащие функциональные группы [6]. При обработке ГО сильными восстановителями или нагреве до достаточно высоких температур происходит удаление кислородсодержащих групп и получается восстановленный оксид графена (графен) (ВГО) [7]. ГО отлично подходит в качестве основы для создания композита, так как может образовывать псевдополимерную форму, или бумагу, отличающуюся гибкостью и прочностью, а также обладающую диэлектрическими свойствами, а ВГО и материалы на его основе являются полупроводниками и проводниками [8, 9].

В настоящей работе описано восстановление пленок на основе ГО, в структуру которого предварительно ввели соли различных металлов. Морфология полученных композитов до и после восстановления исследована комплексом методов физико-химического анализа.

Экспериментальная часть

Получали ГО путем окисления природного графита по модифицированному методу Хаммерса [10]. Навеску порошка ГО поместили в дистиллированную воду и обработали мощным ультразвуком в течение 1 ч. В результате была получена дисперсия ГО с концентрацией частиц ~ 1 мг/мл. Далее в дисперсию оксида графена вводились катионы металлов (Ag^+ , Ni^{2+} , Co^{3+} , Pb^{2+}) в виде растворенных в воде органических солей, расчетное содержание металла в композите составляло ~ 10 % по массе. Медленное удаление воды из полученной системы привело к получению ровных гладких пленок темно-коричневого цвета [11].

Для восстановления кусочек пленки помещали в кварцевую пробирку, добавляли изопропиловый спирт. Далее все плотно закрывали в стальном автоклаве с тефлоновой прокладкой и выдерживали при 280 °C в течение 24 ч. После вскрытия пленка чернела, приобретала металлический блеск. В случае использования катионов Ni^{2+} , Co^{3+} пленка приобретала магнитные свойства.

ИК-спектры поглощения образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Alpha с приставкой Platinum ATR в диапазоне 400 – 4000 cm^{-1} , шаг сканирования 4 cm^{-1} . Идентификация фазового состава полученных образцов была осуществлена на установке Bruker D8 Advance, работающей в режиме отражения на Cu - $K\alpha$ -излучении. Исследование морфологии поверхности проводилось на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Supra 40.

Результаты и обсуждение

При медленном испарении воды из дисперсии ГО при комнатной температуре происходит выстраивание слоев параллельно дна сосуда и образование ровных гладких пленок толщиной 100 – 200 мкм. Такие пленки легко удаляются пинцетом с поверхности подложки. Испарение воды из дисперсии ГО, в которую были введены соли, происходит подобным образом и также приводит к образованию достаточно прочного однородного композитного материала (рис. 1, *a–z*). После восстановления в сверхкритическом изопропанолe происходит графенизация поверхности пленки за счет удаления кислородсодержащих групп и дефектов с поверхности ГО (рис. 1, *d, e*) [8, 9]. Для качественного подтверждения наличия катиона металла в структуре пленок до и после восстановления использовали рентгенофлюоресцентный анализ, который доказал сохранение металлов в структуре материала после восстановления.

Стоит отметить, что в альтернативных экспериментах использовали химическое и термическое восстановление пленок на основе ГО. Добавление гидразина или боргидрида натрия сразу приводило к тому, что пленка рассыпалась, а выдерживание образцов пленки при высокой температуре способствовало частичному удалению кислородсодержащих функциональных групп с поверхности ГО. Пленка при этом изменяла цвет и становилась более хрупкой. Соли металлов при выдерживании при высокой температуре разлагались с образованием металла или чаще всего — оксида металла.

Фазовый состав полученных пленок исследовали при помощи рентгенофазового анализа. На рис. 2 приведены дифрактограммы пленок ГО, ВГО и образца пленки, содержащей в структуре катион Ag^+ , до и после восстановления. Дифрактограмма ГО характеризуется единственным пиком $2\theta = 11,0$ °, который исчезает после восстановления (см. рис. 2 *a, б*) [12]. При введении соли серебра в структуру ГО на дифрактограмме (см. рис. 2, *в*) очевидно наличие двух фаз: при $2\theta = 13,2$ ° — фазы ГО и ряда рефлексов, соответствующих фазе нитрата серебра (JCPDS 98-002-8103). Обработка

в сверхкритическом изопропаноле приводит к восстановлению ГО до графена, что подтверждается исчезновением пика при $2\Theta = 13,2^\circ$, и одновременно Ag^+ восстанавливается до металлического серебра (JCPDS 01-0783) (см. рис. 2, г) [13].

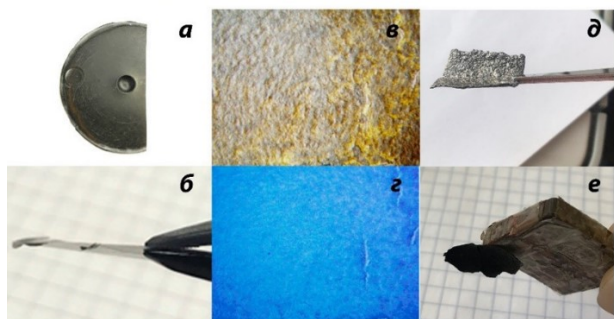


Рис. 1. Фотографии пленок на основе ГО с Co^{2+} : *a, б* — внешний вид после удаления с поверхности подложки; в оптический микроскоп при обычном (*в*) и поляризованном (*г*) свете; пленка с Ag^+ (*д*) и Co^{2+} (*е*) после восстановления

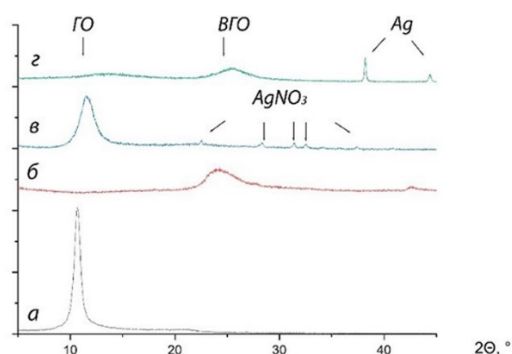


Рис. 2. Дифрактограммы пленки ГО (*a*), пленки ВГО (*б*), пленки ГО с введенным нитратом серебра (*в*), пленки ГО с введенным нитратом серебра после восстановления (*г*)

Морфологию образцов пленок исследовали при помощи СЭМ. На рис. 3 приведены полученные микрофотографии при различном увеличении. Из представленных изображений (см. рис. 3, *a, б*) показано, что при сосаждении ГО и соли происходит образование кристаллитов, поверхность которых покрыта тонкими пленками ГО. Количество кристаллитов зависит от исходной концентрации соли. Полученные пленки представляют собой композиционный материал, так как соли невозможно полностью удалить из образцов пленки промыванием органического растворителя, а выдерживание в воде приводит к разрушению гидрофильного материала. После восстановления в сверхкритических условиях пленка сохраняет свою целостность, ГО восстанавливается до ВГО, а кристаллиты соли — до наночастиц металла или оксида металла в зависимости от выбранного прекурсора (см. рис. 3, *в, г*). Полученный материал является гидрофильным, наночастицы не удаляются из образцов при промывании органическим растворителем и водой.

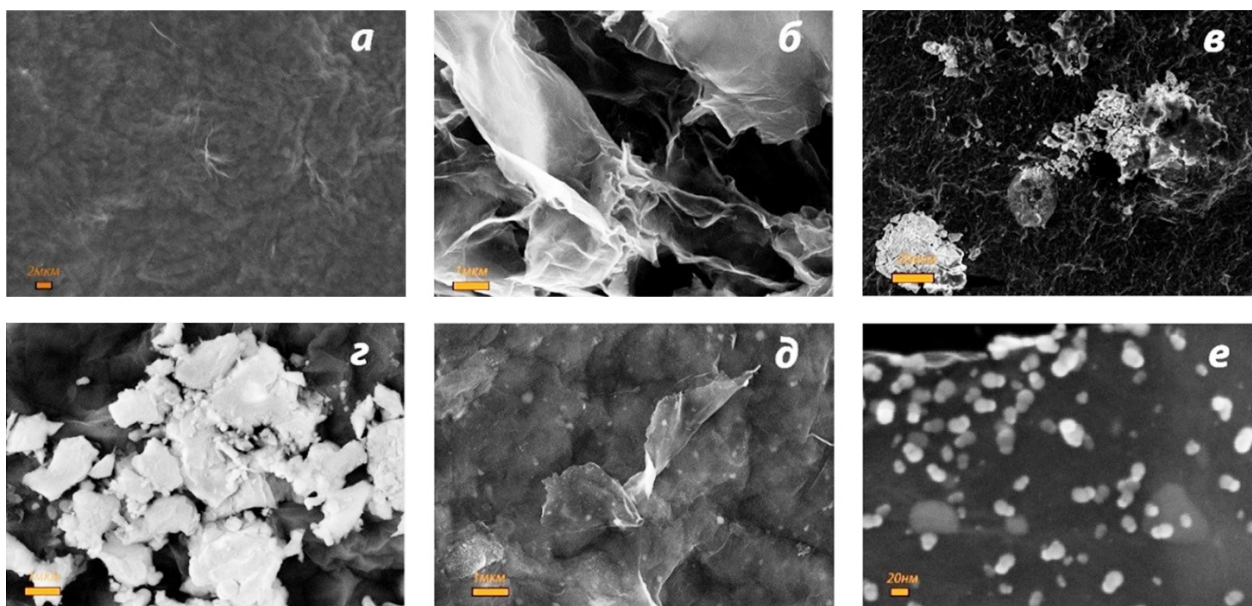


Рис. 3. СЭМ-изображения пленок ГО (*a*), ВГО (*б*), пленки сосажденного ГО с нитратом серебра исходной (*в, г*) и после обработки в сверхкритическом флюиде (*д, е*)

Выводы

Таким образом, исследован процесс восстановления образцов композиционного материала на основе ГО и солей металлов в сверхкритическом изопропанол. Показано, что исходные композиты представляют собой пленки ГО, на поверхности которых находятся кристаллиты солей. Полученные материалы охарактеризованы при помощи РФА и СЭМ. После обработки в сверхкритическом флюиде происходит образование ВГО, содержащего наночастицы металлов или оксидов металлов в своей структуре. Полученные результаты могут быть использованы для создания «умных» материалов и покрытий, сочетающих в себе проводящие свойства ВГО и металлических наночастиц.

Список источников

1. Shahadat M., Teng T. T., Rafatullah M., Arshad M. Titanium-based nanocomposite materials: A review of recent advances and perspectives // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2015. V. 126. P. 121–137. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.11.049>
2. Agrawal A., Sharma A., Awasthi K. K., Awasthi A. Metal oxides nanocomposite membrane for biofouling mitigation in wastewater treatment // *Materials Today Chemistry*. 2021. V. 21. P. 100532. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100532>
3. Yang J., Li Z., Wang Z., Yuan S., Li Y., Zhao W., Zhang, X. 2D Material Based Thin-Film Nanocomposite Membranes for Water Treatment. *Advanced Materials Technologies* // *Adv. Mater. Technol.* 2021. P. 2000862. <https://doi.org/10.1002/admt.202000862>
4. Alabi A., Cseri L., Al Hajaj A., Szekely G., Budd P., Zou L. Electrostatically-coupled graphene oxide nanocomposite cation exchange membrane // *Journal of Membrane Science*. 2020. V. 594. P. 117457. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117457>
5. Sakthivel B., Nammalvar G. Selective ammonia sensor based on copper oxide/reduced graphene oxide nanocomposite // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. V. 88. P. 422–428. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.245>
6. Dimiev A. M., Alemany L. B., Tour J. M. Graphene oxide. Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model // *ACS Nano*. 2013. V. 7, № 1. P. 576–588. <https://doi.org/10.1021/nn3047378>
7. Smith A. T., LaChance A. M., Zeng S., Liu B., Sun L. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites // *Nano Materials Science*. 2019. V. 1, № 1. P. 31–47. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.004>
8. Ioni Y., Groshkova Y., Buslaeva E., Gubin S. Graphene Oxide as a Polymer // *Nanotechnologies in Russia*. 2020. V. 15, № 2. P. 163–168. <https://doi.org/10.1134/S1995078020020111>
9. Ioni Y., Groshkova Y., Buslaeva E., Gubin S. Change in the Electrical Conductivity of Graphene Oxide Film after Treatment with Supercritical Fluids (iso-C₃H₇OH, H₂O) // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2021. V. 66, № 6. P. 950–955. <https://doi.org/10.1134/S0036023621060115>
10. Svalova A., Brusko V., Sultanova E., Kirsanova M., Khamidullin T., Vakhitov I., Dimiev A. M. Individual Ni atoms on reduced graphene oxide as efficient catalytic system for reduction of 4-nitrophenol // *Applied Surface Science*. 2021. V. 565. P. 150503. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150503>
11. Ioni Y., Chentsov S., Sapkov I., Rustamova E., Gubin S. Preparation and Characterization of Graphene Oxide Films with Metal Salts // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2022. V. 67, № 11. P. 1711–1717 <https://doi.org/10.1134/S0036023622601076>
12. Kotsyubynsky V. O., Boychuk V. M., Budzulyak I. M., Rachiy B. I., Zapukhlyak R. I., Hodlevska M. A., Malakhov, A. A. Structural properties of graphene oxide materials synthesized accordingly to hummers, tour and modified methods: XRD and Raman study // *Physics and Chemistry of Solid State*. 2021. V. 22, № 1. P. 31–38. <https://doi.org/10.15330/PCSS.22.1.31-38>
13. Xin L., Zhang Z., Wang Z., Qi J., Li W. Carbon supported Ag nanoparticles as high performance cathode catalyst for H₂/O₂ anion exchange membrane fuel cell // *Frontiers in Chemistry*. 2013. V. 1. <https://doi.org/10.3389/fchem.2013.00016>

References

1. Shahadat M., Teng T. T., Rafatullah M., Arshad M. Titanium-based nanocomposite materials: A review of recent advances and perspectives. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2015, vol. 126, pp.121–137. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.11.049>
2. Agrawal A., Sharma A., Awasthi K. K., Awasthi A. Metal oxides nanocomposite membrane for biofouling mitigation in wastewater treatment. *Materials Today Chemistry*, 2021, vol. 21, pp. 100532. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100532>
3. Yang J., Li Z., Wang Z., Yuan S., Li Y., Zhao W., Zhang, X. 2D Material Based Thin-Film Nanocomposite Membranes for Water Treatment. *Advanced Materials Technologies*. *Adv. Mater. Technol.*, 2021, pp. 2000862. <https://doi.org/10.1002/admt.202000862>
4. Alabi A., Cseri L., Al Hajaj A., Szekely G., Budd P., Zou L. Electrostatically-coupled graphene oxide nanocomposite cation exchange membrane. *Journal of Membrane Science*, 2020, vol. 594, pp. 117457. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117457>
5. Sakthivel B., Nammalvar G. Selective ammonia sensor based on copper oxide/reduced graphene oxide nanocomposite. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 788, pp. 422–428. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.245>
6. Dimiev A. M., Alemany L. B., Tour, J. M. Graphene oxide. Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model. *ACS Nano*, 2013, vol. 7, no. 1, pp. 576–588. <https://doi.org/10.1021/nn3047378>
7. Smith A. T., LaChance A. M., Zeng S., Liu B., Sun L. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano Materials Science*, 2019, vol. 1, no 1, pp. 31–47. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2019.02.004>
8. Ioni Y., Groshkova Y., Buslaeva E., Gubin S. Graphene Oxide as a Polymer. *Nanotechnologies in Russia*, 2020, vol. 15, no. 2, pp.163–168. <https://doi.org/10.1134/S1995078020020111>
9. Ioni Y., Groshkova Y., Buslaeva E., Gubin S. Change in the Electrical Conductivity of Graphene Oxide Film after Treatment with Supercritical Fluids (iso-C₃H₇OH, H₂O). *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2021, vol. 66, no. 6, pp. 950–955. <https://doi.org/10.1134/S0036023621060115>
10. Svalova A., Brusko V., Sultanova E., Kirsanova M., Khamidullin T., Vakhitov I., Dimiev A. M. Individual Ni atoms on reduced graphene oxide as efficient catalytic system for reduction of 4-nitrophenol. *Applied Surface Science*, 2021, vol. 565, pp. 150503. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150503>

11. Ioni Y., Chentsov S., Sapkov I., Rustamova E., Gubin S. Preparation and Characterization of Graphene Oxide Films with Metal Salts. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2022, vol. 67, no. 11, pp. 1711–1717. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601076>
12. Kotsyubynsky V. O., Boychuk V. M., Budzulyak I. M., Rachiya B. I., Zapukhlyak R. I., Hodlevska M. A., Malakhov, A. A. Structural properties of graphene oxide materials synthesized accordingly to hummers, tour and modified methods: XRD and Raman study. *Physics and Chemistry of Solid State*, 2021, vol. 22, no. 1, pp. 31–38. <https://doi.org/10.15330/PCSS.22.1.31-38>
13. Xin L., Zhang Z., Wang Z., Qi J., Li W. Carbon supported Ag nanoparticles as high performance cathode catalyst for H₂/O₂ anion exchange membrane fuel cell. *Frontiers in Chemistry*, 2013, vol. 1. <https://doi.org/10.3389/fchem.2013.00016>

Информация об авторах

И. Е. Рассказов — студент;

Ю. В. Иони — кандидат химических наук, научный сотрудник.

Information about the authors

I. E. Rasskazov — Student;

Yu. V. Ioni — PhD (Chemistry), Researcher.

Статья поступила в редакцию 29.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 29.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.

Научная статья
УДК 669.884(574)
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.018

СЕРНОКИСЛОТНОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ СПОДУМЕНОВОГО КОНЦЕНТРАТА КОЛМОЗЕРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Александр Георгиевич Касиков¹, Елена Анатольевна Щелокова², Кирилл Андреевич Яковлев³, Виктор Николаевич Коровин⁴, Ирина Владимировна Глуховская⁵

^{1–5}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
Автор, ответственный за переписку: Александр Георгиевич Касиков, a.kasikov@ksc.ru

Аннотация

Приведены результаты изучения фазового состава сподуменового концентрата, полученного путем ручной разборки и исследовано его разложение с применением сернокислотного способа. Найдены условия 97 %-го извлечения лития из концентрата. Показана эффективность переработки сподумена в Мурманской области с использованием серной кислоты Кольской ГМК.

Ключевые слова:

литий, сподумен, серная кислота

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-2022-0018.

Для цитирования:

Сернокислотное разложение сподуменового концентрата Колмозерского месторождения / А. Г. Касиков [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 102–106. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.018

Original article

SULFURIC ACID LEACHING OF SPODUMENE CONCENTRATE FROM THE KOLMOZERSKOE DEPOSIT

Alexandr G. Kasikov¹, Elena A. Shchelokova², Kirill A. Iakovlev³, Viktor N. Korovin⁴, Irina V. Glukhovskaya⁵

^{1–5}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia
Corresponding author: Alexandr G. Kasikov, a.kasikov@ksc.ru

Abstract

The study results of the phase composition of spodumene concentrate obtained by manual disassembly and its decomposition using the sulfuric acid method were presented. The concentrate processing conditions were found, under which the lithium extraction is 97 %. Spodumene processing efficiency in the Murmansk region using sulfuric acid from Kola MMC was shown.

Keywords:

neodymium, electrodeposition, diffusion coefficients

Acknowledgments:

the article was prepared with the support of the federal budget 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-2022-0018.

For citation:

Sulfuric acid leaching of spodumene concentrate from the Kolmozerskoe deposit / A. G. Kasikov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 102–106. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.018

Введение

Россия обладает значительными запасами лития, в том числе крупными пегматитовыми месторождениями, занимая одно из ведущих мест в мире. Все литиевые месторождения России, за исключением объектов с попутным литием, расположены в неосвоенных районах. Наиболее перспективными для освоения на литий из числа месторождений с балансовыми запасами являются пегматитовые месторождения со сподуменом [1]. Они сосредоточены в основном в Мурманской и Иркутской областях.

Из собственно литиевых месторождений с балансовыми запасами сподуменовых пегматитов лучшими параметрами по запасам и содержанию Li_2O характеризуется Колмозерское месторождение в Мурманской области, запасы которого оцениваются в 75 млн т. руды. Доля лития в общероссийских запасах данного месторождения составляет 23,8 % [2].

Все минералы лития характеризуются низким содержанием ценного компонента, еще меньше содержание лития в рудах (0,25–3,0 %). Это вызывает необходимость предварительного обогащения литиевого сырья. Для обогащения литиевых руд используют магнитную сепарацию, флотацию, гравитационные методы и ручную разборку.

Переработка сподуменовых концентратов с получением солей лития может проводиться по щелочной, сульфатной и сернокислотной технологиям. Одной из наиболее эффективных технологий переработки сподуменовых концентратов с получением карбоната лития является технология, основанная на их сернокислотном выщелачивании. В промышленном масштабе технология использована в США для переработки канадских сподуменовых концентратов, содержащих 3–5 % оксида лития [3]. Для исключения больших потерь при флотационном обогащении она стала применяться в США для прямой переработки сподуменовой руды. Прямое выщелачивание руды позволяет извлечь до 80 % лития, что превосходит все другие процессы его извлечения [4]. Для реализации данной технологии требуется большое количество серной кислоты (250 кг на тонну сподуменного концентрата) [5], поэтому переработка концентрата должна осуществляться вблизи ее производства. Крупнейшим производителем серной кислоты в Мурманской области ориентировочно в 2027 г. должна стать Кольская ГМК после запуска нового производства меди по схеме обжиг — выщелачивание — электроэкстракция, поэтому цель настоящей работы состояла в изучении разложения сподуменного концентрата с использованием серной кислоты.

Результаты

Для исследований была использована проба, взятая в районе Колмозерского месторождения, вблизи урочища Колмъявр (рис. 1).

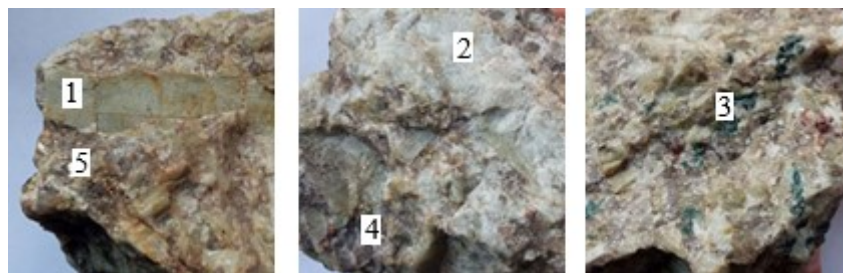


Рис. 1. Общий вид породы с Колмозерского месторождения

Рентгенофазовый анализ (РФА) проб проводили на порошковом дифрактометре Rigaku MiniFlex-600 в режиме сканирующей записи в диапазоне 2θ от 6 до 70° при скорости $2^\circ/\text{мин}$ с $\text{Cu-K}\alpha$ ($1,5406 \text{ \AA}$) излучением и $\text{K}\beta$ -фильтром (Ni). Среди основных минеральных составляющих были выделены (см. рис. 1): 1 — сподумен (spodumene, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$); 2 — альбит (albite, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$); 3 — фторапатит (fluorapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$); 4 — кварц (quartz, SiO_2); 5 — мусковит (muscovite, $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$). Результаты РФА, а также внешний вид кристаллов сподумена в образцах, в соответствии с модификацией Л. Н. Морозовой [6], позволяют отнести данный минерал к наиболее распространенной генерации — Сподумен-II.

Из представительной пробы руды методом ручной разборки был получен сподуменный концентрат, содержащий 5,6 мас. % Li_2O . В ходе работы было рассмотрено влияние температуры декрипитации (термического превращения), продолжительности процесса и расхода кислоты при сульфатизации сподуменного концентрата. Декрипитацию образцов сподуменного концентрата проводили в муфельной печи в температурном интервале $900\text{--}1200 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 1,0 ч. После обжига образовавшийся β -сподумен охлаждали и измельчали до крупности < 80 мкм. Процесс сульфатизации концентрата состоял в предварительной шихтовке измельченного спека с сульфатирующим агентом (93 %-й серной кислотой) и последующей термической обработке шихты при температуре $250 \pm 10^\circ\text{C}$. Водное выщелачивание лития из огарка после сульфатизации проводили при постоянном перемешивании при температуре $80 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 0,5 ч.

При сопоставлении данных рентгенофазового анализа было установлено, что температура 950 °С является началом высокотемпературного перехода α -сподумена в β -форму. В табл. 1 представлены результаты влияния температуры декрипитации на степень извлечения лития, железа и алюминия в раствор водного выщелачивания огарка. Установлено, что при прямом сернокислотном вскрытии сподумена извлечение лития в раствор составляет 1,4 %. С ростом температуры декрипитации увеличивается степень перевода природной модификации α -сподумена в кислоторастворимую β -модификацию, что приводит к росту степени извлечения лития в раствор выщелачивания. Однако увеличение температуры выше 1000 °С приводит к снижению извлечения Li, Fe и Al, что, вероятно, обусловлено упрочнением кристаллической решетки минерала, вызванным спеканием материала.

Таблица 1

Влияние температуры декрипитации на степень извлечения лития при сульфатизации сподуменового концентрата, %

	Температура, °С						
	–	900	950	1000	1100	1150	1200
Li	1,40	65,6	97,3	92,5	91,7	89,0	81,8
Fe	1,46	2,25	2,65	1,82	1,23	0,96	0,35
Al	8,60	10,3	8,64	7,88	7,57	7,40	6,60

Примечание. Условия: избыток H_2SO_4 40 % к теоретическому количеству, продолжительность сульфатизации 1,5 ч.

Отмечено, что при увеличении расхода кислоты до 150 % от теоретически необходимого степень извлечения лития составляет более 97 % (рис. 2).

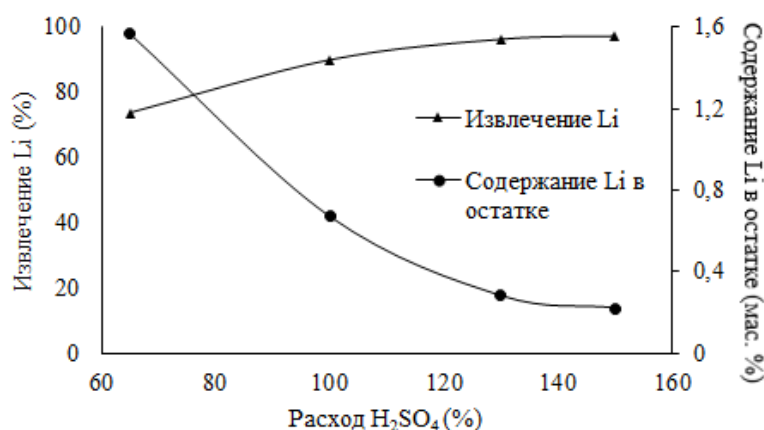


Рис. 2. Влияние расхода кислоты на степень извлечения и остаточное содержание лития в остатке при сульфатизации сподуменового концентрата. Условия: $t_{\text{декрипитации}} = 950$ °С, продолжительность сульфатизации 1,5 ч

В ходе изучения влияния продолжительности процесса сульфатизации обожженного при 950 °С спека было установлено, что с увеличением продолжительности сульфатизации с 0,5 до 2 ч степень извлечения лития возрастает незначительно (табл. 2).

Таблица 2

Влияние продолжительности процесса сульфатизации на степень извлечения и остаточное содержание Li в остатке

	Продолжительность процесса сульфатизации, ч			
	0.5	1.0	1.5	2.0
Содержание Li_2O в остатке, %	0.47	0.24	0.22	0.15
Извлечение Li (по остатку), %	96,6	96,9	97,3	98,1

Примечание. Условия: $t_{\text{декрипитации}} = 950$ °С, расход H_2SO_4 150 % к теоретическому количеству.

Рентгенограммы образцов исходного сподуменового концентрата после декрипитации и сульфатизации представлены на рис. 3. Установлено, что исходный сподумен представлен α -сподуменом. В результате декрипитации при 950 °С образуется β -сподумен. В процессе термообработки шихты с серной кислотой при температуре 250 °С в течение 0,5 ч. образуется «выщелоченный» сподумен [7].

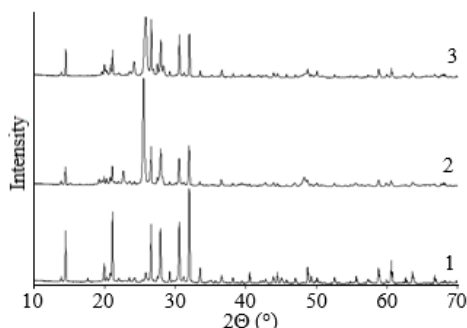


Рис. 3. РФА образцов сподумена:

1 — исходный сподуменый концентрат; 2 — сподуменый концентрат после декрипитации при 950 °С;
3 — сподуменый концентрат после сульфатизации

На рисунке 4 представлена принципиальная схема переработки сподуменового концентрата по сернокислотной технологии. Как можно видеть, одним из основных отходов сернокислотной технологии переработки концентрата является натрийсодержащий маточный раствор, который может быть направлен на получение сульфата натрия. Следует отметить, что технология получения сульфата натрия из сточных вод освоена в Кольской ГМК и согласно представленной схеме эта соль может быть получена из маточного раствора после отделения карбоната лития. Кальцийсодержащие и кремнистые отходы, образующиеся при переработке сподумена, могут быть эффективно использованы в стройиндустрии по технологиям, разработанным в отделе строительных материалов ИХТРЭМС КНЦ РАН.



Рис. 4. Принципиальная схема получения карбоната лития из сподумена по сернокислотной технологии с элементами получения сульфата натрия

Выводы

С учетом нахождения в Мурманской области крупнейшего в России литиевого месторождения и планируемого увеличения производства серной кислоты в АО «Кольская ГМК», сбыт которой затруднен, сернокислотная технология переработки сподуменовых концентратов является наиболее перспективной.

Для проверки и оптимизации представленной схемы требуется проведение лабораторных испытаний по извлечению лития из руды и концентратов с получением опытных образцов готовой продукции и разработка рациональной схемы утилизации отходов производства.

Список источников

1. Линде Т. П., Ставров О. Д., Юшко Н. А. Литий России: состояние, перспективы освоения и развития минерально-сырьевой базы // Минеральное сырье. Сер. геолого-экономическая. 2000. № 6. 116 с.
2. Толкушина Е. А., Троицова М. В., Комин М. Ф. Минерально-сырьевая база лития: проблемы развития и использования // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2012. № 2. С. 2–9.
3. Andrews H. J. Lithium extraction from run-of-mine spodumene ore // Chemical Engineering Progress. 1958. Vol. 54, № 1. P. 54–55.
4. Мелентьев Г. Б., Делицин Л. М. Литий России — стратегический компонент новой энергетики: проблемы и перспективы промышленного производства // Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность — 2021. Севастополь, 20–23 сентября 2021. С. 680–686.
5. Усова Т. Ю., Михеева Е. Д. Возможности расширения сырьевой базы лития за счет применения новых технологий переработки сырья // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2018. № 1. С. 73–79.
6. Морозова Л. Н., Базай А. В. Сподумен — основной источник лития редкометалльных пегматитов Колмозерского месторождения // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2020. Т. 17. С. 369–373.
7. Botto I. L. Leached spodumene Structural and spectroscopic properties of leached spodumene in the acid roast processing // Materials Chemistry and Physics. 1985. Vol. 13, № 5. P. 423–436.

References

1. Linde T. P., Stavrov O. D., Yushko N. A. Lityj Rossii: sostoyaniye, perspektivy osvoyeniya i razvitiya mineral'no-syr'yevoy bazy [Lithium in Russia: state, prospects for the development and development of the mineral resource base]. *Mineral'noye syr'ye. Ser. geologo-ekonomicheskaya* [Mineral raw materials. Ser. geological and economic], 2000, no. 6, 116 p. (In Russ.).
2. Tolkushina Ye. A., Troikova M. V., Komin M. F. Mineralno-syr'yevaya baza litiya: problemy razvitiya i ispolzovaniya [Mineral resource base of lithium: problems of development and use]. *Mineral'nye resursy Rossii. Ekonomika i upravlenie* [Mineral Resources of Russia. Economics & Management], 2012, no. 2, pp. 2–9. (In Russ.).
3. Andrews H. J. Lithium extraction from run-of-mine spodumene ore. *Chemical Engineering Progress*, 1958, vol. 54, no 1, pp. 54–55.
4. Melentiev G. B., Delitzyn L. M. Lityj Rossii - strategicheskij komponent novoj energetiki: problemy i perspektivy promyshlennogo proizvodstva [Lithium of Russia — strategic component of the new energy industry: problems and prospects of industrial production]. *Ekologicheskaya, promyshlennaya i energeticheskaya bezopasnost* [Environmental, industrial and energy security]. Sevastopol, 20–23 sentyabrya 2021, pp. 680–686. (In Russ.).
5. Usova T. Yu., Mikheeva E. D. Vozmozhnosti rasshireniya syr'evoy bazy litiya za schet primeneniya novyh tekhnologij pererabotki syr'ya [Possibilities for the lithium resource base expanding through the use of new technologies for raw materials processing]. *Mineral'nye resursy Rossii. Ekonomika i upravlenie* [Mineral Resources of Russia. Economics & Management], 2018, no. 1, pp. 73–79. (In Russ.).
6. Morozova L. N., Bazay A. V. Spodumen — osnovnoy istochnik litiya redkometalnykh pegmatitov Kolmozerskogo mestorozhdeniya [Spodumene — the main source of lithium in rare-metal pegmatites of the Kolmozerskoe deposit]. *Trudy Fersmanovskoj nauchnoj sessii GI KNC RAN* [Proceedings of the Fersman Scientific Session of the GI KSC RAS], 2020, vol. 17, pp. 369–373. (In Russ.).
7. Botto I. L. Leached spodumene Structural and spectroscopic properties of leached spodumene in the acid roast processing. *Materials Chemistry and Physics*, 1985, vol. 13, no. 5, pp. 423–436.

Информация об авторах

А. Г. Касиков — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, <http://orcid.org/0000-0001-7694-0910>;
Е. А. Щелокова — кандидат технических, старший научный сотрудник, [e.shchelokova@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-3374-6856](http://orcid.org/0000-0003-3374-6856);
К. А. Яковлев — ведущий инженер, [k.iakovlev@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-3338-1802](http://orcid.org/0000-0002-3338-1802);
В. Н. Коровин — ведущий технолог;
И. В. Глуховская — ведущий инженер, [a.kasikov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-9754-0251](http://orcid.org/0000-0002-9754-0251).

Information about the authors

A. G. Kasikov — PhD (Chemistry), Leading Researcher, [a.kasikov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0001-7694-0910](http://orcid.org/0000-0001-7694-0910);
E. A. Shchelokova — PhD (Engineering), Senior Researcher, [e.shchelokova@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0003-3374-6856](http://orcid.org/0000-0003-3374-6856);
K. A. Iakovlev — Lead Engineer, [k.iakovlev@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-3338-1802](http://orcid.org/0000-0002-3338-1802);
V. N. Korovin — Leading Technologist;
I. V. Glukhovskaya — Lead Engineer, [a.kasikov@ksc.ru, http://orcid.org/0000-0002-9754-0251](http://orcid.org/0000-0002-9754-0251).

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 546.831, 544.023
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.019

ПРИКЛАДНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ ПОРОШКОВ ЦИРКОНИЯ

**Ильдар Фаритович Кашафдинов¹, Валерий Вадимович Мокрушин², Максим Владимирович Царев³,
Ольга Юрьевна Забродина⁴, Ирина Алексеевна Царева⁵, Андрей Александрович Потехин⁶,
Денис Витальевич Чулков⁷, Роман Михайлович Баикин⁸, Павел Григорьевич Бережко⁹**

^{1–9}Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, Саров, Россия

Автор, ответственный за переписку: Валерий Вадимович Мокрушин, mcr@dep19.vniief.ru

Аннотация

Исследование связано с необходимостью замены порошка циркония, производимого ранее на «предприятии № 1» на порошок, выпускаемый в настоящее время на «предприятии № 2». В ходе исследований, предваряющих внедрение порошка в производство на «предприятии № 2» были выявлены некоторые различия свойств порошков циркония разного происхождения. Цель работы состояла в том, чтобы методами исследования поверхности, структуры, химического и фазового составов выяснить причину различий и предложить меры по их устранению. Анализ результатов позволил сформулировать пути доработки существующей на «предприятии № 2» технологии и предложить альтернативный способ получения порошка циркония.

Ключевые слова:

порошок циркония, метод исследования поверхности, электронная микроскопия, структура частиц

Для цитирования:

Прикладное материаловедение порошков циркония / И. Ф. Кашафдинов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 107–111. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.019

Original article

APPLIED MATERIAL SCIENCE OF ZIRCONIUM POWDERS

**Ildar F. Kashafdinov¹, Valeriy V. Mokrushin², Maxim V. Tsarev³, Olga Yu. Zabrodina⁴, Irina A. Tsareva⁵,
Andrey A. Potekhin⁶, Denis V. Chulkov⁷, Roman M. Baikin⁸, Pavel G. Berezhko⁹**

^{1–9}FSUE “RFNC — VNIIEF”, Sarov, Russia

Corresponding author: Valeriy V. Mokrushin, mcr@dep19.vniief.ru

Abstract

The research is dealing with the necessity of substitution of zirconium powder, which was previously produced by “factory No. 1”, for the one made by “factory No. 2”. In the course of our work, which is preceding the implementation of the second kind of powder, we have found some differences in the properties of the powders of different origins. Our goal was to use the methods of studying surface, structure, chemical and phase composition and to find the cause of such discrepancy in properties and present a new way to eliminate them. The analysis of the results of the research allowed us to summarize the ways of improving the technology used on “factory No. 2” and creating the alternative ways of obtaining zirconium powder.

Keywords:

zirconium powder, surface research method, electron microscopy, particle structure

For citation:

Applied material science of zirconium powders / I. F. Kashafdinov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 107–111. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.019

Введение

Порошки металлического циркония находят широкое применение во многих областях промышленности благодаря уникальным физико-химическим свойствам [1, 2]. Высокодисперсный порошок циркония, получаемый натриетермическим восстановлением гексафторцирконата калия, применяется в ряде составов для изделий специального назначения.

Данное материаловедческое исследование стоит в ряду комплекса работ, связанных с необходимостью замены порошка натриетермического циркония, производимого до 1992 г. на «предприятии № 1» на порошок, выпускаемый в настоящее время на «предприятии № 2». В ходе исследований, предваряющих внедрение порошка в производство на «предприятии № 2», были выявлены некоторые отличия в свойствах порошков циркония разного происхождения, а также в составах на их основе.

Цель работы состояла в том, чтобы методами исследования поверхности, структуры, химического и фазового составов материалов выяснить причину различий.

Экспериментальная часть

В ходе проведения сравнительного визуального анализа структуры и формы частиц циркониевых порошков производства на «предприятии № 1» и «предприятии № 2» методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что порошки производства «предприятия № 1» преимущественно состоят из изодиаметричных субмикронных частиц, их агломератов и индивидуальных крупных беспористых частиц (рис. 1, а, б). В то время как порошкам производства «предприятия № 2» присуще широкое морфологическое многообразие: имеют место дендритные образования, губчатые блоки и агрегаты, агломераты из изодиаметричных микрозёрен, а также индивидуальные крупные (20–50 мкм) частицы и их скопления (агломераты), обладающие значительной внутренней пористостью (см. рис. 1, в, з).

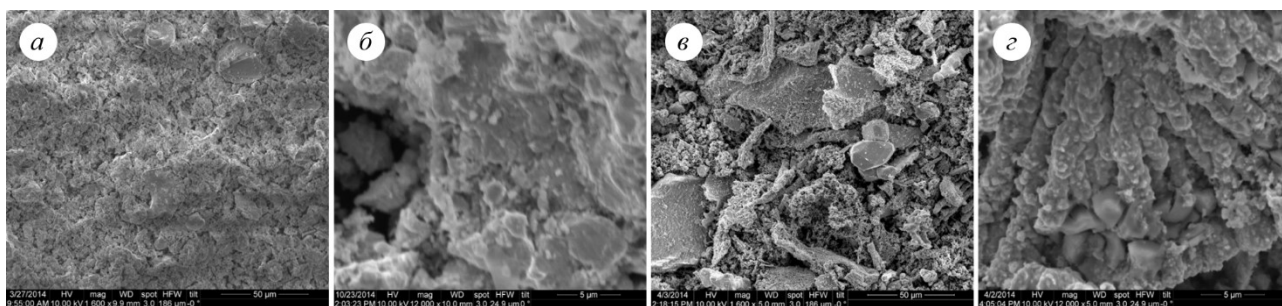


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения фрагментов частиц порошков натриетермического циркония производства «предприятия № 1» (а, б) и производства «предприятия № 2» (в, з) при увеличении 1600–12000×

Вместе с тем, наряду с заметно различающимися фрагментами, у порошков двух производителей присутствуют весьма сходные структурные образования и скопления частиц.

Следующим этапом работы являлось проведение резистометрического исследования параметров порошков двух производителей с помощью метода, разработанного в РФЯЦ-ВНИИЭФ [3–6]. В соответствии с существующими методиками были получены экспериментальные зависимости удельного электрического сопротивления от степени уплотнения порошков циркония (рис. 2). Для каждой партии порошка приведены по две экспериментальные кривые, соответствующие двум параллельным измерениям.

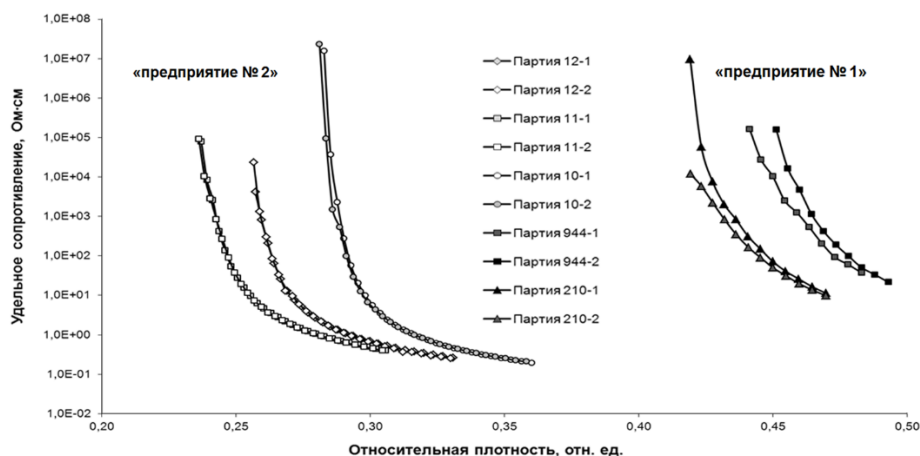


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления от степени уплотнения порошков циркония

На рисунке 2 хорошо видно, что кривые, полученные для порошков производства «предприятия № 1», смещены в область более высоких значений относительной плотности. Причем это относится и к пороговым значениям степени уплотнения, соответствующим началу электропроводного состояния.

Полученная в ходе исследования информация о структуре и проводящих свойствах материалов указывают на то, что порошки производства «предприятия № 2» имеют явно «губчатое» происхождение, в то время как порошки «предприятия № 1» были получены из относительно беспористого промежуточного спекса.

Определение химического состава изучаемых материалов проводили методом рентгеновского спектрального микроанализа (РСМА), основанного на регистрации спектров характеристического рентгеновского излучения. Получены данные по элементному химическому составу, установленному по поверхности и подповерхностным слоям частиц порошка в области возбуждения спектров. В табл. 1 приведены значения содержания кислорода и азота, усреднённые по различным зонам сканирования.

Таблица 1

Содержание кислорода и азота на поверхности частиц порошков циркония по данным РСМА

Партия циркония, изготовитель	Содержание кислорода, % мас.	Содержание азота, % мас.
Партия X, «предприятие № 1»	$14,91 \pm 0,68$	$5,46 \pm 0,50$
Партия Y, «предприятие № 2»	$6,05 \pm 1,43$	$6,04 \pm 0,51$
Партия Z, «предприятие № 2»	$7,17 \pm 0,61$	$6,59 \pm 0,29$

По данным табл. 1 видно, что содержание кислорода в пробе порошка циркония производства «предприятия № 1» больше, чем в порошках производства «предприятия № 2». Повышенное (в ~ 2 раза) содержание кислорода в порошках, изготовленных на «предприятии № 1», позволило предположить возможность окисления порошка во время хранения, что непосредственно могло снижать чувствительность порошков к иницирующим воздействиям. Однако расчеты коэффициента диффузии кислорода через кристаллическую матрицу α -фазы циркония при температуре 300 К доказали, что наблюдаемые различия в содержании кислорода для порошков циркония производств «предприятия № 2» и «предприятия № 1» не могут быть обусловлены окислением порошков «предприятия № 1» во время длительного хранения и, очевидно, являются следствием различия технологий получения порошков.

Особенности фазового состава циркониевых порошков, изготовленных в условиях различных производителей, устанавливались методом порошковой рентгеновской дифракции на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-7» в геометрии на отражение Брегг — Брентано. Результаты рентгенофазового анализа показали, что партии Y и Z «предприятия № 2» по фазовому составу идентичны. Основной фазой является α -цирконий. Следует также отметить большее содержание оксидных фаз в партии X «предприятия № 1» по сравнению с партиями «предприятия № 2» и меньшее содержание нитридной фазы.

Исходя из полученных методом рентгенофазового анализа экспериментальных результатов, повышенная чувствительность порошков производства «предприятия № 2» может быть обусловлена наличием «следовых» количеств оксидных фаз, локализующихся на поверхности частиц порошка, и значительным содержанием α -фазы циркония, практически «свободной» от кислорода и азота, в кристаллической матрице порошковых частиц, тогда как наличие большого количества оксидных фаз на поверхности частиц и формирование твердого раствора азота и кислорода в α -фазе порошков циркония производства «предприятия № 1», напротив, обуславливают более низкую чувствительность порошка к иницирующим воздействиям.

Совместный анализ полученных данных указывает на то, что в результате восстановления гексафторцирконата калия (K_2ZrF_6) металлическим натрием образуется металлический спек, который в значительной мере различается по внутренней структуре в технологиях производства «предприятия № 1» и «предприятия № 2». При этом очевидно, что технология «предприятия № 2» приводит к образованию гораздо более пористого спекса с развитой внутренней и внешней поверхностью, чем это получалось в технологии «предприятия № 1».

Сопоставление доступных сведений [7, 8] об особенностях технологии восстановления K_2ZrF_6 на «предприятии № 1» и «предприятии № 2» позволяет придерживаться вполне обоснованной гипотезы о том, что различные условия металлургического процесса получения металлического циркония приводят к образованию различной структуры спекса (табл. 2). Вероятнее всего, больший объём загрузки шихты, более высокая начальная температура, жидкое агрегатное состояние восстановителя, высокие температуры в реакционной массе, близкие к температуре плавления циркония, в основном определяют такие

условия протекания процесса восстановления, при которых в условиях технологии «предприятия № 1» образуется малопористый металлический спёк при достаточной насыщенности материала кислородом и азотом. Последующее дробление реакционной массы, гашение избыточного натрия, выщелачивание солей и размол обеспечивают получение высокодисперсного порошка с беспористой структурой частиц. Кроме того, более высокие температуры, достигаемые в процессе восстановления, приводят к тому, что кислород и азот диффундируют вглубь зерен циркония, что приводит к образованию не только поверхностных оксидов и нитридных соединений, но и к преимущественному образованию твердых растворов кислорода и азота в объеме зерен циркония.

Таблица 2

Основные параметры технологии получения порошка натриетермического циркония

Производство	«Предприятие № 1»	«Предприятие № 2»
Загрузка, кг	~ 40	~ 0,4
Температура печи, °С	800–900	450–600
Агрегатное состояние восстановителя (Na)	Жидкое	Твердое
Флюс	NaCl + KCl (предварительное сплавление эвтектической смеси флюса с K_2ZrF_6 и измельчение)	NaCl (загрузка шихты слоями)
Газовая среда	Воздух (21 % O_2 + 79 % N_2)	Смесь (50 % O_2 + 50 % N_2)
Удаление избыточного Na	Гашение этанолом, хлоридом аммония, водой	Вакуумная отгонка

В условиях получения порошка на «предприятии № 2» при протекании процесса восстановления в относительно небольшом по объёму сосуде при менее высокой начальной температуре образуется пористая реакционная масса с сильно развитой поверхностью, в которой много дендритных образований, обусловленных выделением твёрдой металлической фазы из жидкой реакционной массы, состоящей из смеси расплавленных исходных компонентов, флюса и образующихся фторидов калия. Вероятно, что из-за невысокой начальной температуры и значительного теплоотвода из небольшого объема реакционной массы плавления и перекристаллизации циркония не происходит. Вместо этого образуется высокопористый металлический спёк с большой удельной поверхностью и разнообразием структурных образований. Из-за относительно невысокой температуры глубокого проникновения кислорода и азота в объем зерен циркония не происходит, твердые растворы, оксидные и нитридные соединения локализируются на поверхности и в подповерхностных слоях.

Выводы

Таким образом, анализ результатов, полученных в ходе исследования поверхности, структуры, химического и фазового составов порошков натриетермического циркония позволил объяснить наблюдаемые на макроуровне различия в свойствах материалов, обусловленные особенностями технологических процессов, реализуемых в условиях двух производителей. По итогам исследования были сформулированы пути доработки существующей на «предприятии № 2» технологии и возможные направления создания альтернативного способа получения порошка циркония [9].

Список источников

1. Орлов В. М., Фёдорова Л. А., Бережко П. Г., Гусев П. Т., Ярошенко В. В. Натриетермические порошки циркония // Сборник «Инновационный потенциал кольской науки». Апатиты: Издательство Кольского научного центра РАН, 2005. С. 198–201.
2. Aerospace Ordnance Handbook. Editors F. B. Polland, J. H. Arnold Jr. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J. Перевод с англ. Вспомогательные системы ракетно-космической техники. Под ред. проф. И. В. Тишунина. М.: Мир. 1970. 400 с.
3. Мокрушин В. В. Закономерность изменения обобщенной проводимости нагружаемых порошковых материалов // Доклады Академии наук. 1997. Т. 357, № 3. С. 332–334.
4. Мокрушин В. В., Бережко П. Г. Обобщенная проводимость порошковых гетерогенных систем и теория перколяции // Доклады Академии наук. 1999. Т. 368, № 4. С. 470–473.
5. Мокрушин В. В. Теория обобщенной проводимости гетерогенных систем и резистометрическое исследование окисления порошковых металлов в пористом состоянии // Научно-исследовательское издание «Труды РФЯЦ-ВНИИЭФ». Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2004. Вып. 6. С. 216–229.
6. Царев М. В., Мокрушин В. В., Забавин Е. В. Исследование электропроводящих свойств порошков гидрида циркония с различным размером частиц // Журнал функциональных материалов. 2008. № 5. С. 192–197.
7. Зеликман А. Н., Крейн О. Е., Самсонов Г. В. Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1964. 316 с.

8. Пат. РФ № 2304488. Способ получения порошка циркония / В. М. Орлов, Л. А. Федорова, В. Т. Калинин [и др.], Бюл. № 23, 2007.
9. Пат. РФ № 2634110. Способ получения металлического порошка / В. В. Мокрушин, М. В. Царев, П. Г. Бережко [и др.], Бюл. № 30, 2017.

References

1. Orlov V. M., Fedorov L. A., Berezhko P. G., Gusev P. T., Yaroshenko V. V. Natriyetermicheskiye poroshki tsirkoniya [Sodium-reduced zirconium powders]. *Sbornik "Innovatsionnyi potentsial kol'skoi nauki"* [Innovation potential Kola's science]. Apatity, Publ. KNC PAN, 2005, pp. 198–201. (In Russ.).
2. Aerospace Ordnance Handbook. Editors F.B.Polland, J.H.Arnold Jr. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J. *Vspomogatel'nye sistemy raketno-kosmicheskoy tekhniki* [Backup systems of the space-rocket hardware]. Moscow, Mir, 1970, p. 400. (In Russ.).
3. Mokrushin V. V. Zakonomernost' izmeneniya obobshchennoy provodimosti nagruzhayemykh poroshkovykh materialov [Regularities of change in generalized conductivity of loaded powder materials]. *Doklady Akademii nauk* [Papers of Academy of Sciences], 1997, no. 3, pp. 332–334. (In Russ.).
4. Mokrushin V. V., Berezhko P. G. Obobshchennaya provodimost' poroshkovykh geterogennykh sistem i teoriya perkolyatsii [Generalized conductivity of powder heterogeneous systems and percolation theory] *Doklady Akademii nauk* [Papers of Academy of Sciences], 1999, no. 4, pp. 470–473. (In Russ.).
5. Mokrushin V. V. Teoriya obobshchennoy provodimosti geterogennykh sistem i rezistometricheskoe issledovanie okisleniya poroshkovykh metallov v poristom sostoyanii [Theory of the generalized conductivity of heterogeneous systems and the resistometric investigation of the oxidation of powder metals in porous condition]. *Trudy RFYATS-VNIEF* [Publ. Works of RFNC-VNIEF]. Sarov, 2004, vol. 6, pp. 216–229. (In Russ.).
6. Tsarev M. V., Mokrushin V. V., Zabavin E. V. Issledovanie elektroprovodnykh svoystv poroshkov gidrida tsirkoniya s razlichnym razmerom chastits [Investigation of the electroconductive properties of zirconium hydride powder with different size of particles]. *Zhurnal funktsional'nykh materialov* [Journal of Functional materials], 2008, no. 5, pp. 192–197. (In Russ.).
7. Zelikman A. N., Kreyn O. E., Samsonov G. V. *Metallurgiya redkikh metallov* [Metallurgy of rare metal]. Moscow, Metallurgiya, 1964, p. 316. (In Russ.).
8. Orlov V. M., Fedorova L. A., Kalinnikov V. T., Gusev P. T., Yaroshenko V. V., Orlikova E. G., Suslov A. P., Baranov S. V., Rovnyi S. I., Valeev S. M.-A. *Sposob polucheniya poroshka tsirkoniya* [The method of the zirconium powder producing]. Patent RF [Patent Application], no. 2304488, 2007. (In Russ.).
9. Mokrushin V. V., Tsarev M. V., Berezhko P. G., Postnikov A. Yu., Yaroshenko V. V., Yukhimchuk A. A., Orlov V. M., Baranov S. V., Valeev S. M.-A., Konovalov V. A., Levchenkova O. N., Potekhin A. A. *Sposob polucheniya metallichesкого порошка* [The method of the metal powder producing]. Patent RF [Patent Application], no. 2634110, 2017. (In Russ.).

Информация об авторах

И. Ф. Кашафдинов — старший научный сотрудник;
В. В. Мокрушин — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник;
М. В. Царев — кандидат физико-математических наук, начальник научно-исследовательского отдела;
О. Ю. Забродина — инженер-исследователь 2-й категории;
И. А. Царева — ведущий инженер-исследователь;
А. А. Потехин — начальник научно-исследовательской группы;
Д. В. Чулков — старший научный сотрудник;
Р. М. Баикин — инженер-исследователь 1-й категории;
П. Г. Бережко — кандидат химических наук.

Information about the authors

I. F. Kashafdinov — senior staff scientist;
V. V. Mokrushin — PhD (Physics and Mathematics), leading scientist;
M. V. Tsarev — PhD (Physics and Mathematics), head of research department;
O. Yu. Zabrodina — 2d category research engineer;
I. A. Tsareva — leading research engineer;
A. A. Potekhin — research group leader;
D. V. Chylkov — senior staff scientist;
R. M. Baikin — 1st category research engineer;
P. G. Berezhko — PhD (Chemistry).

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 544.023.55
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.020

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА КАК ВОССТАНОВИТЕЛЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПЫЛИ ДУГОВЫХ ЭЛЕКТРОПЕЧЕЙ

*Лилия Юрьевна Коваленко¹, Антон Петрович Анзулевич², Дмитрий Александрович Калганов³,
Леонид Николаевич Бутько⁴, Дмитрий Альбертович Захарьевич⁵*

^{1–5}Челябинский государственный университет, Челябинск, Россия

Автор, ответственный за переписку: Лилия Юрьевна Коваленко, LKovalenko90@mail.ru

Аннотация

Приведены экспериментальные результаты по восстановлению металлов из пыли дуговых электропечей гидролизным лигнином в инертной атмосфере. Данные термогравиметрической кривой обработаны при температурах 700–1000 °С. Установлено, что восстановление происходит в две стадии: 700–800 °С и 800–950 °С. Методом рентгенофазового анализа определено, что образцы исходной пыли и восстановленные при разных температурах не однофазны. В исходной пыли преобладают фазы Fe₃O₄ и ZnO, при 800 °С — наибольшая интенсивность у рефлексов фазы FeO, при 1000 °С в образцах появляется фаза Fe. На основании данных термического и рентгенофазового анализов предложены уравнения реакций, лежащие в основе процесса восстановления металлов пыли гидролизным лигнином.

Ключевые слова:

пыль ЭДП, промышленная пыль, гидролизный лигнин, биоуголь, термический анализ

Благодарности:

статья выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Государственного фонда естественных наук Китая в рамках научного проекта № 21-58-53044.

Для цитирования:

Оценка возможности использования гидролизного лигнина как восстановителя металлов из пыли дуговых электропечей / Л. Ю. Коваленко [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 112–115. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.020

Original article

EVALUATION OF THE POSSIBILITY OF USING HYDROLYSIS LIGNIN AS A METAL REDUCER FROM ELECTRIC ARC FURNACE DUST

*Liliya Yu. Kovalenko¹, Anton P. Anzulevich², Dmitry A. Kalganov³, Leonid N. Butko⁴,
Dmitry A. Zakharyevich⁵*

^{1–5}Chelyabinsk State University, Chelyabinsk, Russia

Corresponding author: Liliya Yu. Kovalenko, LKovalenko90@mail.ru

Abstract

Experimental results on the reduction of zinc and iron from the dust of electric arc furnaces by hydrolytic lignin in an inert atmosphere are given in the work. The thermogravimetric curve data were processed at temperatures of 700–1000 °C. It was found that the reduction occurs in two stages: 700–800 °C and 800–950 °C. Samples of the original dust and those recovered at different temperatures are not single-phase, which was determined by X-ray phase analysis. In the initial dust, such phases as Fe₃O₄ and ZnO predominate, at 800 °C the reflections of the FeO phase have the highest intensity, at 1000 °C the Fe phase appears in the samples. Based on the data of thermal and X-ray phase analysis, reaction equations are proposed that underlie the process of reduction of dust metals by hydrolytic lignin.

Keywords:

EAF dust, industrial dust, hydrolytic lignin, biochar, thermal analysis

Acknowledgments:

the article was prepared with the support of Russian Foundation for Basic Research and the National Natural Science Foundation of China within the framework of the scientific project No 21-58-53044.

For citation:

Evaluation of the possibility of using hydrolysis lignin as a metal reducer from electric arc furnace dust / L. Yu. Kovalenko [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 112–115. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.020

Введение

Пыль, которая образуется при работе электродуговых печей (ЭДП) — отход производства четвертого класса опасности. В то же время это мелкодисперсный порошок, который содержит ценные металлы (Mg, Ca, Fe, Zn и Pb) в виде оксидов, силикатов и других солей. Соединения цинка и железа рассматривают в качестве полезного продукта при утилизации и рециклинге пыли ЭДП [1–3]. При этом практически все известные процессы предполагают их раздельное использование. Это приводит к необходимости

их разделения в процессе переработки пыли, что усложняет процесс разделения. Основные процессы выделения цинка известны достаточно давно и в той или иной мере используются на практике, однако нестабильность состава пыли ЭДП и разнообразие соединений элементов требуют поиска наиболее эффективных путей для обеспечения экономически обоснованных вариантов переработки.

Процесс восстановления возможен только при высоких температурах, в качестве восстановителей используют вещества, богатые углеродом. Для исключения конкурирующей реакции горения углерода восстановление реализуют в инертной атмосфере [4–7].

Ряд исследований посвящен изменению технологии восстановления, поиску замены дорогостоящего кокса на более дешевые и не менее эффективные углеродистые восстановители. Перспективы применения имеет биочар и гидролизный лигнин, в которых содержание углерода от 50 до 90 % [8–10]. Кроме того, на гидролизных и биохимических заводах лигниновые отходы, как правило, вывозятся в отвалы и загрязняют большие территории. Запасы гидролизного лигнина в России составляют десятки миллионов тонн и сопоставимы с отходами лесопиления и деревообработки. В отличие от древесных отходов, лигнин сконцентрирован в отвалах возле гидролизных заводов. Поскольку его утилизация не организована, актуальна проблема хранения и экологического загрязнения.

В связи с этим целью работы было исследование возможности восстановления металлов из пыли гидролизным лигнином в инертной атмосфере.

В качестве объектов исследования выбраны смеси, в которых соотношение лигнин / пыль составляет 20/80. Согласно [4, 8, 9], такое количество лигнина является оптимальным, увеличение его количества не целесообразно вследствие снижения эффективности контакта между частицами.

Восстановление проводили при нагревании в инертной атмосфере: получены данные дифференциальной сканирующей калориметрии в среде аргона (F5 Jupiter, NETZSCH).

Фазовый состав смесей пыли с лигнином до и после восстановления исследовали методом порошка на рентгеновском дифрактометре BRUKER ADVANCE D8 (CuK α -излучение). Для описания использовали базу данных PDF-2.

Результаты

Согласно данным рентгенофазового анализа, в образце исследуемой пыли ЭДП содержится несколько фаз. На рис. 1 обозначены рефлексы фаз, отвечающих Fe₃O₄ (01-080-6406), ZnO (01-079-0207). Однако наблюдается широкая фоновая линия, в которой, вероятно, есть не разрешенные по причине небольшого количества фаз рефлексы. Согласно литературным данным, в пыли ЭДП могут присутствовать сложные оксиды и силикаты металлов [3, 8, 9].

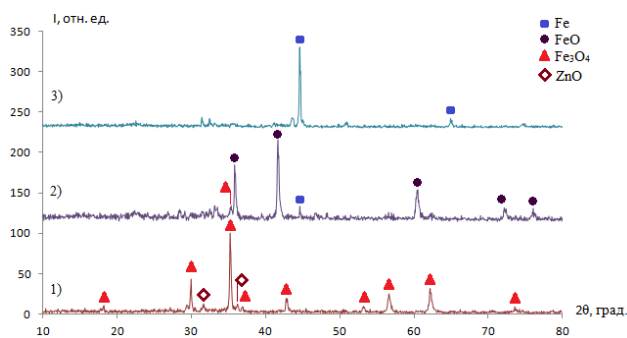


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ пыли ЭДП (1) и продуктов восстановления при 800 (2) и 1000 (3) °С

На дифференциальной термогравиметрической кривой можно выделить несколько областей: небольшой изгиб с минимумом при 470,0 °С и два экстремума при 732,5 и 863,0 °С (рис. 2).

При температурах 400–650 °С на кривой изменения массы (термогравиметрии = ТГ) наблюдается плавный изгиб, который, вероятно, обусловлен восстановлением соединений цинка из оксидов и силикатов сложного состава. Это подтверждает небольшое изменение массы (1–2 % по ТГ кривой). Данный минимум далее не анализируется, так как не удалось определить исходные фазы оксидов и силикатов в пыли ЭДП (см. рис. 1).

Для определения процессов, которые протекают при восстановлении, был проанализирован фазовый состав продуктов восстановления при 800 и 1000 °С. При 800 °С значительно изменяется состав:

исчезает фаза ZnO, количество фазы Fe₃O₄ значительно меньше по сравнению с появившейся фазой FeO (01-089-0687). Кроме того, появляется фаза Fe (01-080-3816) с рефlekсами небольшой интенсивности. А при 1000 °C данная фаза составляет более 90 %. Однако и при 800 °C, и при 1000 °C на рентгенограммах фиксируется широкая фоновая линия.

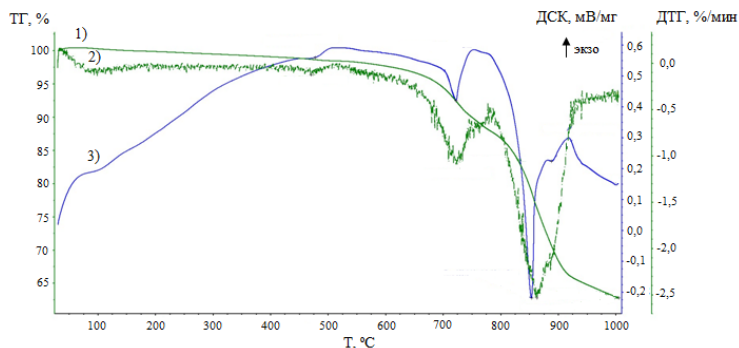


Рис. 2. Зависимости изменения массы (1), скорости изменения массы (2), изменения теплового потока (3), полученные при восстановлении пыли ЭДП гидролизным лигнином

Согласно полученным данным, была предложена стадийность восстановления пыли ЭДП гидролизным лигнином (таблица).

Стадийность восстановления металлов из пыли ЭДП гидролизным лигнином, где T — температура экстремума на кривой скорости изменения массы

Стадия	T , °C	Основная реакция
1	732,5	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{C} = 3\text{FeO} + \text{CO}$
2	863,0	$\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$ $(3\text{FeO} + 3\text{C} = 3\text{Fe} + 3\text{CO})$

При восстановлении Fe₃O₄ до FeO выделяется одна молекула CO, так же как и при восстановлении FeO до Fe. Однако при температуре 800 °C образуется 3 моль FeO, которые далее восстанавливаются углеродом, что приводит к выделению 3 моль CO при 950 °C. Различное количество CO находится в соответствии с термическими данными (см. рис. 2). Площадь минимума в интервале температур 700–800 °C значительно меньше, чем при 800–950 °C.

Разрушение кристаллической решётки и удаление кислорода сопровождается поглощением тепла, что подтверждают минимумы на кривой изменения теплового потока при температурах 721,7 и 853,0 °C (см. рис. 2), а образование новых фаз — FeO и CO (первая стадия), Fe и CO (вторая стадия) — выделением тепла: широкий максимум при 770–780 °C и два максимума в интервале температур 890–930 °C.

Выводы

Согласно проведенному фазовому анализу, в пыли ЭДП преобладает фаза Fe₃O₄, количество ZnO не значительно. Данные термогравиметрической кривой для соотношения лигнин / пыль = 20/80 обработаны при температурах 700–1000 °C, определен фазовый состав продуктов восстановления при 800 и 1000 °C.

Установлено, что углерод гидролизного лигнина восстанавливает железо из пыли ЭДП в инертной атмосфере. На основании данных рентгенофазового анализа пыли ЭДП и продуктов восстановления определено, что процесс восстановления протекает в две стадии. При температуре 800 °C восстанавливается Fe₃O₄ до FeO, а при 950 °C формируется фаза Fe. Для процесса восстановления приведены уравнения реакций, согласно которым при восстановлении образуется различное количество CO, что находится в соответствии с термическими данными.

Список источников

- Патрушов А. Е. Оценка технико-экономической эффективности пирометаллургической технологии переработки пылей электросталеплавильного производства // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2020. Т. 24, № 3. С. 672–683.
- Stewart D. J. C., Barron A. R. Pyrometallurgical removal of zinc from basic oxygen steelmaking dust — A review of best available technology // Resources, Conservation & Recycling. 2020. Vol. 157. Article 104746.

3. Топоркова Ю. И., Блудова Д., Мамяченков С. В., Анисимова О. С. Обзор методов переработки пылей электродуговой плавки // *iPolytech Journal*. 2021. Т. 25, № 5. С. 643–680.
4. Lin X., Peng Z., Yan J., Li Z., Hwang J-Y., Zhang Y., Li G., Jiang T. Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust // *Journal of Cleaner Production*. 2017. Vol. 149. P. 1079–1100.
5. Любов В. К., Попова Е. И., Попов А. Н. Торрефикация гидролизного лигнина // *Химия твердого топлива*. 2018. Т. 4, № 4. С. 24–33.
6. Ye Q., Li G., Peng Z., Augustine R., Pérez M. D., Liu Y., Liu M., Rao M., Zhang Y., Jiang T. Microwave-assisted self-reduction of EAF dust-biochar composite briquettes for production of direct reduced iron // *Powder Technology*. 2020. № 362. P. 781–789.
7. Равич Б. М., Окладников В. П., Лыгач В. Н., Менковский М. А. Комплексное использование сырья и отходов. М.: Химия, 1988. 288 с.
8. Anzulevich A., Butko L., Kalganov D., Pavlov D., Tolkachev V., Fedii A., Buchelnikov V., Peng Z., Optimization of the Microwave-Assisted Carbothermical Reduction Process for Metals from Electric Arc Furnace Dust with Biochar // *Metals*. 2021. Vol. 11. P. 1765.
9. Omran M., Fabritius T. Effect of steelmaking dust characteristics on suitable recycling process determining: Ferrochrome converter (CRC) and electric arc furnace (EAF) dusts // *Powder Technology*. 2017. Vol. 308. P. 47–60.
10. Ahmad M., Rajapaksha A. U., Lim J. E., Zhang M., Bolan N., Mohan D., Vithanage M., Lee S. S., Ok Y. S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review // *Chemosphere*. 2014. Vol. 99. P. 19–33.

References

1. Patrushov A. E. Ocenka tehniko-ekonomicheskoy effektivnosti pirometallurgicheskoy tehnologii pererabotki pylej elektrostaleplavilnogo proizvodstva [Technical and economic efficiency evaluation of pyrometallurgical technology for EAF dust processing]. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Proceedings of Irkutsk State Technical University], 2020, vol. 24, no. 3, pp. 672–683. (In Russ.).
2. Stewart D. J. C., Barron A. R. Pyrometallurgical removal of zinc from basic oxygen steelmaking dust — A review of best available technology. *Resources, Conservation & Recycling*, 2020, vol. 157, Article 104746.
3. Топоркова Ю. И., Блудова Д., Мамяченков С. В., Анисимова О. С. Обзор методов переработки пылей электродуговой плавки [Overview of methods for processing dust from electric arc melting]. *iPolytech Journal*, 2021, vol. 25, No. 5, pp. 643–680. (In Russ.).
4. Lin X., Peng Z., Yan J., Li Z., Hwang J-Y., Zhang Y., Li G., Jiang T. Pyrometallurgical recycling of electric arc furnace dust. *Journal of Cleaner Production*, 2017, vol. 149, pp. 1079–1100.
5. Lyubov V. K., Popova E. I., Popov A. N. Torrefaction of hydrolytic lignin. *Solid Fuel Chemistry*, 2018, vol. 52, no. 4, pp. 230–339.
6. Ye Q., Li G., Peng Z., Augustine R., Pérez M. D., Liu Y., Liu M., Rao M., Zhang Y., Jiang T. Microwave-assisted self-reduction of EAF dust-biochar composite briquettes for production of direct reduced iron. *Powder Technology*, 2020, no. 362, pp. 781–789.
7. Ravich B. M., Okladnikov V. P., Lygach V. N., Menkovskij M. A. *Kompleksnoe ispolzovanie syrya i othodov* [Integrated use of raw materials and waste]. Moscow, Himiya, 1988, 288 p. (In Russ.).
8. Anzulevich A., Butko L., Kalganov D., Pavlov D., Tolkachev V., Fedii A., Buchelnikov V., Peng Z., Optimization of the Microwave-Assisted Carbothermical Reduction Process for Metals from Electric Arc Furnace Dust with Biochar. *Metals*, 2021, vol. 11, pp. 1765.
9. Omran M., Fabritius T. Effect of steelmaking dust characteristics on suitable recycling process determining: Ferrochrome converter (CRC) and electric arc furnace (EAF) dusts. *Powder Technology*, 2017, vol. 308, pp. 47–60.
10. Ahmad M., Rajapaksha A. U., Lim J. E., Zhang M., Bolan N., Mohan D., Vithanage M., Lee S. S., Ok Y. S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*, 2014, vol. 99, pp. 19–33.

Информация об авторах

Л. Ю. Коваленко — кандидат химической наук, доцент кафедры химии твердого тела и нанопроцессов, L.Kovalenko90@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9187-6934>;

А. П. Анзулевич — кандидат физико-математических наук, доцент кафедры радиофизики и электроники, anzul@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8864-8420>;

Д. А. Калганов — инженер кафедры радиофизики и электроники, dezwork@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1986-3693>;

Л. Н. Бутько — кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей и теоретической физики, lnbutko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9469-1786>;

Д. А. Захарьевич — кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния, dmzah@csu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1184-9571>.

Information about the authors

L. Yu. Kovalenko — PhD (Chemistry), Associate Professor of the Department of Solid State Chemistry and Nanoprocesses, L.Kovalenko90@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9187-6934>;

A. P. Anzulevich — PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Radiophysics and Electronics, anzul@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8864-8420>;

D. A. Kalganov — Engineer of the Department of Radiophysics and Electronics, dezwork@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1986-3693>;

L. N. Butko — PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of General and Theoretical Physics, lnbutko@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9469-1786>;

D. A. Zakharyevich — PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor of the Department of Condensed Matter Physics, dmzah@csu.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1184-9571>.

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 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023

Научная статья
УДК 621.039.73
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.021

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ЦЕЗИЯ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИТАРНОГО ПРЕДПРИЯТИЯ «ПО «МАЯК»»

Павел Васильевич Козлов¹, Дарья Владимировна Маркова², Сергей Минуллович Шайдуллин³, Кирилл Алексеевич Феоктистов⁴, Виталий Витальевич Милютин⁵, Андрей Михайлович Егорин⁶
^{1, 2, 3, 4}Производственное объединение «Маяк», Озерск, Россия
⁵Институт физической химии и электрохимии Российской академии наук, Москва, Россия
⁶Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия
Автор, ответственный за переписку: Павел Васильевич Козлов, cpl@po-mayak.ru

Аннотация

Представлены результаты исследования сорбционного выделения цезия из раствора емкостей — хранилищ щелочных высокоактивных отходов (ВАО) ФГУП «ПО «Маяк»» с использованием резорцинформальдегидной смолы РФС-и и неорганического сорбента «Ферсал» на основе модифицированного ферроцианида никеля. Показано, что по основным сорбционным показателям «Ферсал» превосходит РФС-и. Однако РФС-и демонстрирует устойчивую работу в повторяющихся циклах в отличие от «Ферсала». Сделан предварительный вывод о перспективности обоих сорбентов для очистки реальных щелочных ВАО предприятия.

Ключевые слова:

высокоактивные отходы, емкости-хранилища, сорбция, десорбция, цезий, неорганический сорбент, статика, резорцинформальдегидная смола, динамика, коэффициент очистки

Для цитирования:

Результаты испытаний сорбционных материалов для извлечения радионуклидов цезия из щелочных высокоактивных отходов Федерального государственного унитарного предприятия «ПО «Маяк»» / П. В. Козлов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 116–122. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.021

Original article

RESULTS OF SORPTION MATERIALS TESTING FOR REMOVAL OF CESIUM RADIONUCLIDES FROM MAYAK ALKALINE HIGH-LEVEL WASTE

Pavel V. Kozlov¹, Daria V. Markova², Sergey M. Shaydullin³, Kirill A. Feoktistov⁴, Vitaly V. Milyutin⁵, Andrey M. Egorin⁶
^{1, 2, 3, 4}FSUE Mayak Production Association, Ozersk, Russia
⁵Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
⁶Institute of Chemistry, Far East Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia
Corresponding author: Pavel Vasilievich Kozlov, cpl@po-mayak.ru

Abstract

The research results are presented of sorption extraction of cesium from alkaline high-level waste solutions stored in Mayak tanks using the resorcinol-formaldehyde resin RFS-i and modified nickel ferrocyanide-based inorganic sorbent Fersal. It is shown that the overall sorption performance of the Fersal exceeds that of the RFS-i. However, unlike the Fersal, the RFS-i remains stable during repeated cycles. A preliminary conclusion has been drawn on the prospects of use of both sorption materials for decontamination of Mayak real alkaline HLW.

Keywords:

high-level waste, storage tanks, sorption, desorption, cesium, inorganic sorbent, statics, resorcinol-formaldehyde resin, dynamics, decontamination factor

For citation:

Results of sorption materials testing for removal of cesium radionuclides from Mayak alkaline high-level waste / P. V. Kozlov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 116–122. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.021

Введение

В настоящее время на ФГУП «ПО «Маяк»» накоплено значительное количество (более 14,5 тыс. м³) щелочных высокоактивных пульп, образовавшихся с 1968 по 1986 гг. в результате применения осадительных технологий при переработке облученного топлива ядерных реакторов. Примерно половину из указанного объема составляет высокоминерализованная осветленная фаза, активность которой более чем на 99 % определяется наличием радионуклида ¹³⁷Cs.

Для переработки данного вида ВАО специалистами ФГУП «ПО «Маяк»» и ряда других организаций предлагались различные технологические схемы, предусматривающие отдельную переработку осветленной фазы и осадков [1]. Важной составляющей предлагаемых схем являлась разработка методов выделения основного дозообразующего компонента (^{137}Cs) из осветленной части емкостей-хранилищ. Проведение этой операции позволит резко снизить радиационную нагрузку на персонал на всех дальнейших стадиях переработки, а очищенные растворы перевести в категорию САО и осуществить их иммобилизацию методом цементирования. При этом полученный компаунд по удельной активности будет относиться к РАО 3-го класса согласно [2], а упаковка РАО (контейнер НЗК) будет соответствовать требованиям [3] по МЭД на ее поверхности.

Для извлечения цезия из щелочных ВАО перспективным является сорбционный метод. Для его осуществления предлагалось использовать различные типы сорбентов: резорцинформальдегидные сорбенты (РФС) различных марок [4], неорганический сорбент зарубежного производства марки «Клевасол» [5], а также новый отечественный неорганический сорбент на основе модифицированного ферроцианида никеля марки «Ферсал» [6].

В данной работе приведены результаты исследования сорбционного выделения цезия из модельного и реального растворов емкостей — хранилищ щелочных ВАО ФГУП «ПО «Маяк»» с использованием резорцинформальдегидной смолы РФС-и и неорганического сорбента «Ферсал» в статическом и динамическом режимах с оценкой устойчивости сорбционных характеристик в повторяющихся циклах «сорбция — десорбция».

Методика и материалы

При проведении работы использовали следующие сорбенты.

«Ферсал» — неорганический композиционный сорбент на основе модифицированного ферроцианида никеля. Опытный лабораторный образец синтезирован в ИФХЭ РАН совместно с ООО «Комфинсервис». Сорбент представляет собой гранулы зеленого цвета неправильной формы с размером частиц 0,25–3,0 мм. Насыпная плотность 0,54 г/см³.

РФС-и — органический ионит на основе непористой резорцинформальдегидной смолы. Опытный лабораторный образец, синтезирован и предоставлен для испытаний ИХ ДВО РАН, город Владивосток. Сорбент представляет собой гранулы неправильной формы черного цвета с размером частиц 0,25–1,0 мм. Насыпная плотность 0,68 г/см³.

Сорбент «Ферсал» перед началом испытаний просеивали на сите с получением фракции от 0,25 до 0,50 мм и высушивали на воздухе при температуре 60 °С до постоянного веса.

Резорцинформальдегидную смолу РФС-и перед началом испытаний переводили в рабочую натриевую форму путем последовательной обработки в статических условиях раствором HNO_3 с молярной концентрацией 1 моль/дм³, водой и раствором NaOH с молярной концентрацией 1,0 моль/дм³. Затем сорбент промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при температуре 60 °С до постоянного веса.

Эксперименты по сорбции в статических условиях проводили из реального и модельного растворов ВАО. Химический состав реального раствора представлен в табл. 1. Радиохимический состав определяется следующими радионуклидами, Бк/дм³: ^{137}Cs — $2,8 \cdot 10^{10}$, ^{134}Cs — $5,0 \cdot 10^7$, ^{154}Eu — $2,5 \cdot 10^7$, альфа-излучающими радионуклидами — $2,6 \cdot 10^7$.

Химический состав модельного раствора приведен в табл. 2.

Таблица 1

Химический состав растворной части НВАО

Концентрация компонента в растворе, г/дм ³															
NaOH	Na	Al	Cs	Cr	Ni	Ca	Si	K	Mg	Pu	U	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ²⁻
90	94	10	0,05	3	< 0,1	0,3	0,8	0,6	< 0,1	0,24	0,15	< 0,1	0,28	0,73	118

Таблица 2

Состав модельного раствора, имитирующего растворную часть НВАО

Концентрация компонента в растворе, г/дм ³									Массовая концентрация сухого остатка, г/дм ³	Плотность, г/см ³
NaOH	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	AlO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	CrO ₄ ²⁻	SiO ₃ ²⁻	K ⁺	Cs ⁺		
100	110	35	13	1,5	0,9	0,5	0,6	0,05	312	1,195

Массовое содержание Na^+ в модельном растворе составляет примерно 100 г/дм^3 .

К модельному раствору добавлялась аликвота растворной части НВАО $1 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ до активности в растворе по ^{137}Cs 10^7 Бк/дм^3 . Раствор тщательно перемешивали. После выдержки раствора в течение 24 ч проводили отбор пробы раствора для проведения радиохимического анализа.

Для проведения экспериментов отбирали по три навески массой $0,1 \text{ г}$ каждого сорбента. Навески воздушно-сухих сорбентов помещали в 20 см^3 раствора в герметично закрывающиеся конические колбы. Затем производили непрерывное перемешивание фаз на перемешивающем устройстве ЛАБ-ПУ-01. Время контакта сорбента и раствора составило 24 ч. Соотношение массы твердой фазы сорбента к объему модельного раствора составляло $1 : 200$.

По окончании контакта фазы разделяли фильтрованием на бумажном фильтре «белая лента». Пробы полученных фильтратов были исследованы на остаточную гамма-активность цезия на полупроводниковом спектрометре энергий гамма-излучения типа СЕГ-01 КП-ИФТП. За результат испытания принимали среднее арифметическое значение, полученное после исключения грубых погрешностей.

По результатам анализов вычисляли коэффициент распределения K_d ($\text{см}^3/\text{г}$) цезия по формуле:

$$K_d = \frac{A_o - A_\phi}{A_\phi} \times \frac{V_p}{m_c}, \quad (1)$$

где A_o — удельная активность ^{137}Cs в исходном растворе, Бк/дм^3 ; A_ϕ — удельная активность ^{137}Cs в фильтрате, Бк/дм^3 ; V_p — объем раствора, дм^3 ; m_c — масса сорбента, г .

Сорбцию цезия в динамическом режиме проводили только из модельного раствора. Эксперименты проводили при температуре окружающей среды на колонках с соотношением $H : D = 4 : 1$ и объемом сорбента 2 см^3 . Растворы подавали сверху вниз.

Проводили два цикла сорбции цезия. Скорость фильтрации раствора на стадии сорбции и последующих стадиях промывки, десорбции и регенерации составляла от $3,5$ до $4,0 \text{ к. о. / ч}$. Фильтраты после сорбции собирали по фракциям, объем одной фракции в среднем составлял 10 к. о. Каждую фракцию анализировали на удельную активность радионуклида ^{137}Cs .

По результатам анализа коэффициент очистки $K_{\text{оч}}$ вычисляли по формуле:

$$K_{\text{оч}} = \frac{A_o}{A_\phi}, \quad (2)$$

где A_o — объемная активность цезия в исходном растворе, Бк/дм^3 ; A_ϕ — объемная активность цезия в фильтрате, Бк/дм^3 .

Динамическую обменную емкость DE_v (мг/см^3) вычисляли по формуле:

$$DE_v = \frac{m_{\text{Cs}}}{V_c}, \quad (3)$$

где m_{Cs} — масса сорбированного ^{137}Cs до проскока, мг ; V_c — объем сорбента в колонке, см^3 .

Извлечение цезия с сорбентов «Ферсал», РФС-и проводили десорбирующими раствором с молярной концентрацией азотной кислоты 8 и 1 моль/дм^3 соответственно. Элюаты собирали по фракциям, объем одной фракции составлял $1,8 \text{ к. о.}$ Каждую фракцию анализировали на удельную активность радионуклида ^{137}Cs .

Степень десорбции D (%) вычисляли по формуле:

$$D = \frac{A_э}{A_c} \cdot 100, \quad (4)$$

где $A_э$ — активность десорбированного ^{137}Cs в элюате, Бк ; A_c — активность ^{137}Cs на сорбенте, Бк .

Для повторного использования сорбенты регенерировали путем перевода в исходную рабочую форму. РФС-и переводили в Na -форму путем пропускания через колонку раствора NaOH с молярной концентрацией $1,0 \text{ моль/дм}^3$. Регенерацию сорбента «Ферсал» проводили раствором, содержащим $0,3 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaNO}_2$, $0,6 \text{ моль/дм}^3 \text{ CH}_3\text{COOK}$, $\text{pH} = 8,0\text{--}8,5$. Через сорбент пропускали 10 к. о. регенерирующего раствора, анализировали на удельную активность радионуклида ^{137}Cs . Далее проводили второй цикл сорбции цезия.

Между основными стадиями сорбент промывали дистиллированной водой в количестве 10 к. о. Промывные растворы также анализировали на удельную активность радионуклида ^{137}Cs .

Результаты

Результаты сорбционного извлечения цезия из модельного и реального растворов НВАО в статических условиях представлены в табл. 3. Приведены усредненные значения по трем параллельным измерениям, относительное расхождение которых не превышает 10 %.

Таблица 3

Коэффициенты распределения ^{137}Cs (K_d , $\text{см}^3/\text{г}$) в статических экспериментах

Марка сорбента	Модельный раствор	Реальный раствор
«Ферсал»	$4,2 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^3$
РФС-и	$4,8 \cdot 10^2$	$7,3 \cdot 10^2$

Полученные результаты свидетельствуют о том, что по порядку величины данные на модельном и реальном растворах совпадают для обоих сорбентов, хотя наблюдаемое различие по величине показателя значимо. Это объясняется, по-видимому, наличием различий в составе модельного и реального растворов, существенных с точки зрения проходящих в системе сорбционных процессов. Следует также отметить, что разница между K_d рассматриваемых сорбентов в экспериментах на реальном растворе существенно меньше, чем на модельном.

Результаты сорбционного извлечения цезия в динамическом режиме представлены на рис. 1 и в табл. 4.

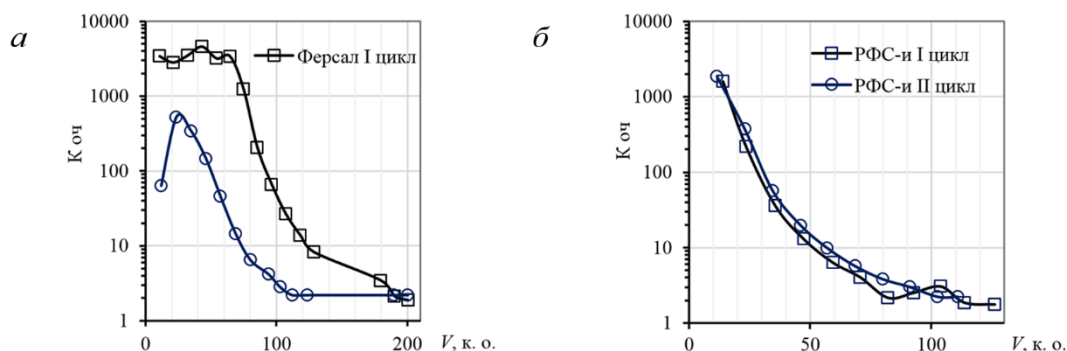


Рис. 1. Зависимость коэффициента очистки раствора от объема пропущенного модельного раствора сорбции ^{137}Cs на сорбентах «Ферсал» (а) и РФС-и (б)

Таблица 4

Динамическая обменная емкость сорбентов до проскока ^{137}Cs

Проскок, %	DE_v , $\text{мг}/\text{см}^3$			
	Первый цикл сорбции		Второй цикл сорбции	
	«Ферсал»	РФС-и	«Ферсал»	РФС-и
50	8,6	4,5	7,3	4,5
10	6,3	2,8	3,9	2,8
1	4,8	1,8	2,8	1,8

Продолжительность фильтроцикла на первом цикле сорбции сорбента «Ферсал» до наступления 1 % проскока ($K_{оч} = 100$) составляет 90 к. о., при этом максимальное значение коэффициента очистки достигает 4600. Продолжительность фильтроцикла до 50 % проскока составляет 195 к. о.

Продолжительность фильтроцикла на сорбенте РФС-и до наступления 1 % проскока составляет 27 к. о., при этом максимальное значение коэффициента очистки достигает 1600. Продолжительность фильтроцикла до 50 % проскока составляет 110 к. о.

Полученные на первом цикле сорбции результаты свидетельствуют о несомненном превосходстве сорбента «Ферсал» над РФС-и при эксплуатации в режиме однократного использования материала — важнейшие сорбционные характеристики различаются кратно, примерно в 3 раза.

На втором цикле объем пропущенного раствора до наступления 1 % проскока ($K_{оч} = 100$) на сорбенте «Ферсал» составляет 50 к. о., при этом максимальное значение коэффициента очистки достигает 500.

Таким образом, величина фильтроцикла сорбента «Ферсал» во втором цикле сорбции снизилась практически в 2 раза относительно первого. Также отмечено снижение величины реализованной динамической емкости с 4,8 до 2,8 мг/см³ при 1 % проскоке цезия, при этом динамическая емкость до 50 % проскока изменилась мало. Следовательно, рассматривать сорбент «Ферсал» для многоциклического режима работы нецелесообразно.

На сорбенте РФС-и во втором цикле сорбции объем пропущенного раствора до наступления 1 % проскока ($K_{оч} = 100$) составляет 30 к. о., при этом максимальное значение коэффициента очистки достигает 1800. Таким образом, основные сорбционные характеристики сорбента РФС-и во втором цикле сорбции не изменились относительно первого. Снижения величины реализованной динамической емкости сорбента отмечено не было, что свидетельствует о возможности многократного использования сорбента в последовательном цикле «сорбция — десорбция».

Результаты десорбции цезия с сорбентов представлены на рис. 2.

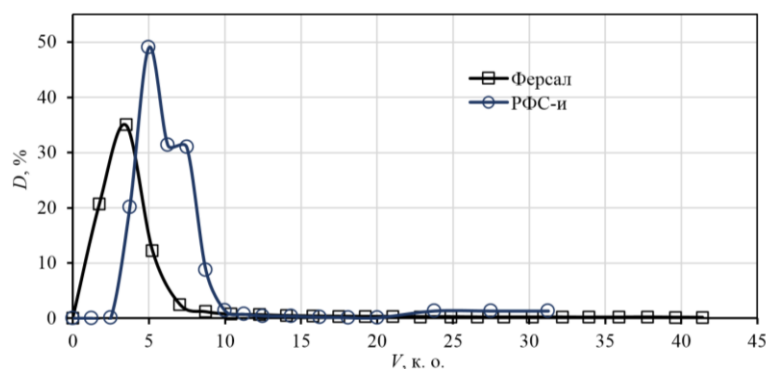


Рис. 2. Зависимость степени десорбции ¹³⁷Cs от объема пропущенного десорбирующего раствора

Данные (см. рис. 2) показывают, что основная часть цезия вымывается с сорбента «Ферсал» и РФС-и при пропускании 7–9 к. о. десорбирующего раствора. Степень десорбции ¹³⁷Cs с «Ферсала» по отношению к сорбированной активности при пропускании 9 к. о. составляет 71 %, а с РФС-и — 98 %. Дальнейшее пропускание десорбирующего раствора является нецелесообразным, так как степень десорбции повышается незначительно.

Анализ промывных и регенерирующих растворов показывает, что с сорбентов на данных стадиях смывается незначительная часть цезия — менее 2 %.

Таким образом, десорбция цезия с сорбента «Ферсал» в рассмотренных условиях проходит недостаточно эффективно, часть цезия остается на сорбенте, что снижает емкость сорбента и эффективность второго цикла сорбции. Кроме того, высокое остаточное содержание цезия в отработанном сорбенте значительно осложняет последующее обращение с ним за счет повышенного радиационного фона, и требуется проведение дополнительных мероприятий.

В ходе проведения десорбции с сорбента «Ферсал» отмечены голубое окрашивание первых фракций элюата и снижение текучести раствора до гелеобразного состояния. Данные наблюдения свидетельствуют о процессах разрушения сорбента и вымывания его компонентов в раствор во время протекания процесса десорбции. Тем не менее, визуально изменения структуры сорбента в колонке отмечено не было.

Для подтверждения данного предположения фракцию элюата, соответствующую максимальной объемной активности, растворяли в NaOH с массовой концентрацией 250 г/дм³; не растворившийся голубой осадок растворяли в HNO₃ с молярной концентрацией 8 моль/дм³. Проведен анализ растворов на массовое содержание компонентов сорбента. Результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5

Химический анализ элюата после растворения в растворах NaOH и HNO₃

Состав раствора для растворения осадка	Массовое содержание, мг/дм ³		
	Fe	Ni	Si
250 г/дм ³ NaOH	2,2·10 ³	65	2,2·10 ⁴
8 моль/дм ³ HNO ₃	158	1,6·10 ³	424

Представленные данные подтверждают предположение о разрушении сорбента в процессе десорбции. В элюатах содержатся компоненты сорбционно-активной составляющей сорбента — ферроцианида никеля (Fe, Ni) — и связующего — кремниевой кислоты (Si).

При использовании сорбентов «Ферсал» и РФС-и объем образующихся вторичных отходов за два цикла сорбции, включающих растворы промывки, десорбирующий и регенерирующий растворы, составляет 46 % от исходного объема раствора. При проведении экспериментов отмечено, что объемы промывных растворов являются избыточными и могут быть оптимизированы. При этом следует отметить, что данные растворы (в первую очередь, в случае РФС-и) содержат, помимо цезия, преимущественно азотную кислоту, что позволит в дальнейшем весьма эффективно их утилизировать, направив на остекловывание. Азотная кислота при этом полностью удаляется, какого-либо существенного увеличения объема остеклованных ВАО не происходит в случае комплектации данного потока с другими содесорбирующими ЖРО.

Выводы

В результате проведенных исследований определены сорбционные характеристики сорбентов марок «Ферсал» и РФС-и на модельном и реальном растворах емкостей — хранилищ щелочных ВАО ФГУП «ПО «Маяк»» в статическом и динамическом режимах по отношению к цезию.

Установлено, что оба сорбента в динамическом режиме работы позволяют обеспечить очистку щелочных ВАО от ^{137}Cs на 2–3 порядка, обеспечивая требуемый уровень активности растворов при последующем их цементировании.

На основании полученных результатов сделан вывод о том, что наиболее перспективным для очистки ВАО емкостей — хранилищ завода 235 ФГУП «ПО «Маяк»» является сорбент «Ферсал» при однократном его использовании. Данный неорганический сорбент превосходит рассмотренный органический аналог по основным сорбционным характеристикам в первом цикле сорбции в среднем в 3 раза. Вопрос дальнейшего обращения с отработанным сорбентом даже после проведения десорбции требует дополнительной проработки вследствие недостаточной полноты удаления цезия.

При подтверждении химической и радиационно-химической устойчивости сорбента РФС-и при работе в многоциклическом динамическом режиме он также может рассматриваться в качестве перспективного сорбента для очистки щелочных ВАО от радионуклидов цезия.

Список источников

1. Козлов П. В., Ремизов М. Б., Макаровский Р. А. и др. Основные подходы, опыт и проблемы переработки накопленных в емкостях жидких радиоактивных отходов сложного химического состава // Радиоактивные отходы. 2018. № 4 (5). С. 55–66.
2. Постановление Правительства РФ от 19 октября 2012 г. № 1069 «О критериях отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к радиоактивным отходам, критериях отнесения радиоактивных отходов к особым радиоактивным отходам и к удаляемым радиоактивным отходам и критериях классификации удаляемых радиоактивных отходов» (с изменениями № 95 от 04.02.2015).
3. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии. Правила безопасности при транспортировании радиоактивных материалов (НП-053-16). М.: Ростехнадзор, 2017. 111 с.
4. Козлов П. В., Ремизов М. Б., Логунов М. В. и др. Сорбционное извлечение цезия из модельных щелочных ВАО на резорцинформальдегидных смолах отечественного производства // Вопросы радиационной безопасности. 2017. № 1. С. 34–41.
5. Слюнчев О. М., Истомина Н. М., Старовойтов Н. П. и др. Исследование возможности переработки отходов «ядерного наследия» с использованием сорбента Clevasol // Вопросы радиационной безопасности. 2020. № 3. С. 7–15.
6. Милютин В. В., Некрасова Н. А., Козлов П. В. и др. Извлечение цезия из модельных растворов щелочных высокоактивных отходов на неорганическом ферроцианидном сорбенте марки «Ферсал» // Вопросы радиационной безопасности. 2022. № 3. С. 20–27.

References

1. Kozlov P. V., Remizov M. B., Makarovskiy R. A., Dementeva I. I., Lupeha N. A., Zubrilovskiy E. N., Kustov S. V., Miroshnichenko A. A. Osnovnye podhody, opyt i problemy pererabotki nakoplenykh v jemkostyah zhidkikh radioaktivnykh othodov slozhnogo himicheskogo sostava. [Main approaches, experience and challenges of reprocessing of liquid radioactive waste of complex chemical composition accumulated in storage tanks]. *Radioaktivnye othody* [Radioactive waste], 2018, no. 4 (5), pp. 55–66. (In Russ.).
2. *Postanovlenie Pravitelstva RF ot 19 oktjabrja 2012 g. № 1069 “O kriterijah otnesenija tverdyh, zhidkikh i gazoobraznyh othodov k radioaktivnykh othodam, kriterijah otnesenija radioaktivnykh othodov k osobym radioaktivnym othodam i k udaljaemykh radioaktivnym othodam i kriterijah klassifikacii udaljaemykh radioaktivnykh othodov”* [RF Government resolution No. 1069 of October 19, 2012 “On the criteria for attribution of solid, liquid and gaseous waste to radioactive waste, criteria for attribution of radioactive waste to special radioactive waste and to radioactive waste subject to disposal, and criteria for classification of radioactive waste subject to disposal” (with modifications No. 95 of 04.02.2015)]. (In Russ.).

3. *Federalnye normy i pravila v oblasti ispolzovaniya atomnoj jenergii. Pravila bezopasnosti pri transportirovanii radioaktivnykh materialov (NP-053-16)* [Federal rules and regulations in the field of atomic energy use. Regulations for the safe transportation of radioactive materials (NP-053-16 (rus. НП-053-16))]. Moscow, Rostekhnadzor, 2017, 111 p. (In Russ.).
4. Kozlov P. V., Remizov M. B., Logunov M. V., Miljutin V. V., Egorin E. M., Avramenko V. A. Sorbcionnoe izvlechenie cezija iz model'nykh shhelochnykh VAO na rezorcinformaldegidnykh smolakh otechestvennogo proizvodstva [Extraction of cesium from simulated alkaline HLW using sorption with the help of domestically produced resorcinol-formaldehyde resins]. *Voprosy radiacionnoj bezopasnosti* [Radiation safety issues], 2017, no. 1, pp. 34–41. (In Russ.).
5. Slyunchev O. M., Istomina N. M., Starovoytov N. P., Malcev A. A., Dudkin V. A., Bobrov P. A., Remizova V. A. Issledovanie vozmozhnosti pererabotki othodov “jadernogo nasledija” s ispolzovaniem sorbenta Clevasol [Study of the possibility of nuclear legacy waste reprocessing using the Clevasol sorbent]. *Voprosy radiacionnoj bezopasnosti* [Radiation safety issues], 2020, no. 3, pp. 7–15. (In Russ.).
6. Milyutin V. V., Nekrasova N. A., Kozlov P. V., Markova D. V., Feoktistov K. A. Izvlechenie cezija iz model'nykh rastvorov shhelochnykh vysokoaktivnykh othodov na neorganicheskom ferrocianidnom sorbente marki “Fersal” [Extraction of cesium from simulated solutions of alkaline high-level waste using the inorganic ferrocyanide-based sorbent “Fersal”]. *Voprosy radiacionnoj bezopasnosti* [Radiation safety issues], 2022, no. 3, pp. 20–27. (In Russ.).

Сведения об авторах

П. В. Козлов — кандидат технических наук, доцент, начальник исследовательской лаборатории;
Д. В. Маркова — инженер-технолог;
С. М. Шайдуллин — аспирант, инженер-технолог;
К. А. Феоктистов — инженер-технолог;
В. В. Милютин — доктор химических наук, заведующий лабораторией;
А. М. Егорин — кандидат химических наук, начальник лаборатории.

Information about the authors

P. V. Kozlov — PhD (Technical Sciences), Assistant Professor, Head of the Research Laboratory;
D. V. Markova — Process Engineer;
S. M. Shaydullin — Graduate Student, Process Engineer;
K. A. Feoktistov — Process Engineer;
V. V. Milyutin — Dr. Sc. (Chemistry), Chief of the Laboratory;
A. M. Egorin — PhD (Chemistry), Head of the Laboratory.

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 621.762.242:669.293/94:661.665.2
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.022

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ КАРБИДОВ ТАНТАЛА И НИОБИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЦЕТОНА В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА УГЛЕРОДА

Валерий Николаевич Колосов¹, Марина Николаевна Мирошниченко²

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

¹v.kolosov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4749-236X>

²m.miroshnichenko@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5925-4561>

Аннотация

Исследован процесс получения порошков карбидов тантала и ниобия при использовании в качестве прекурсоров металлических порошков этих металлов, а в качестве источника углерода паров ацетона. В температурном интервале 700–850 °С при использовании магния в качестве *in situ*-раскислителя металлов получены порошки карбидов TaC, Ta₂C и NbC. Удельная поверхность порошков находится на уровне 8–26 м²·г⁻¹. Порошки характеризуются мезопористой структурой. Средние размеры кристаллитов составляют 10–16 нм.

Ключевые слова:

карбид, удельная поверхность, тантал, ниобий

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-2022-0017.

Для цитирования:

Колосов В. Н., Мирошниченко М. Н. Получение порошков карбидов тантала и ниобия с использованием ацетона в качестве источника углерода // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 123–127. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.022

Original article

OBTAINING POWDERS OF TANTALUM AND NIOBIUM CARBIDES USING ACETONE AS A SOURCE OF CARBON

Valery N. Kolosov¹, Marina N. Miroshnichenko²

^{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

¹v.kolosov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4749-236X>

²m.miroshnichenko@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5925-4561>

Abstract

The process of obtaining powders of tantalum and niobium carbides using metal powders of these metals as precursors, and vapors of acetone as a source of carbon has been studied. In the temperature range of 700–850 °C, using magnesium as *in situ* metal deoxidizers, TaC, Ta₂C, and NbC carbide powders were obtained. The specific surface area of the powders is at the level of 8–26 m²/g. The powders are characterized by a mesoporous structure. The average size of crystallites is 10–16 nm.

Keywords:

carbide, specific surface area, tantalum, niobium

Acknowledgments:

the article was prepared with the support of the federal budget 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-2022-0017.

For citation:

Kolosov V. N., Miroshnichenko M. N. Obtaining powders of tantalum and niobium carbides using acetone as a source of carbon // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 123–127. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.022

Введение

Карбиды тантала и ниобия имеют высокую температуру плавления ($T_{пл. TaC} = 3990$ °С, $T_{пл. NbC} = 3613$ °С), высокую твердость (16,7–19,6 ГПа), большой модуль Юнга (338–580 ГПа), хорошую электропроводность при комнатной температуре (25–35 мкОм·см), являются износостойкими, химически стабильными материалами и проявляют каталитическую активность [1]. Благодаря этим характеристикам они широко используются в различных областях техники. В промышленных масштабах их получают с использованием графита

или аморфного углерода твердофазной реакцией науглероживания между оксидами металлов и углеродом [2]. Процесс идет при температурах 1550–1750 °С в атмосфере водорода или в вакууме. Метод является энергоемким, а размеры частиц карбидов находятся на уровне десятков микрометров. Снижение размера частиц до субмикронного или нанометрового диапазонов упрощает обработку порошка, а при получении на его основе керамических материалов обеспечивает повышение прочности и пластичности. Для получения мелкодисперсных порошков карбидов используют механосинтез, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), сольвотермальный синтез, температурно-программируемые реакции (ТПР) и другие методы. Каждый из них наряду с достоинствами имеет определенные недостатки с точки зрения технологичности, стоимости и качества конечного продукта. Недостатком механосинтеза является долговременное потребление энергии. СВС предполагает быстрый процесс и основан на системах, способных реагировать экзотермически при воспламенении и поддерживать реакции, образуя волну горения. Однако он имеет ограничения, обусловленные характером периодического процесса и сложностью управления из-за слишком короткого времени реакций, протекающих при высоких температурах. При получении карбида методом ТПР необходимо контролировать много параметров процесса и использовать сжатые горючие и взрывоопасные газы. Сольвотермальный синтез осуществляется при высоких давлениях. Авторами [3] была показана возможность получения карбида TaC науглероживанием порошков тантала продуктами пиролиза органической жидкости (ОЖ). В качестве ОЖ использовали гексан. По сравнению с синтезом карбидов твердофазной реакцией с углеродом, при использовании в качестве источника углерода ОЖ температура процесса может быть значительно снижена. Способ является простым и безопасным.

Цель настоящей работы — исследование возможности получения карбидов тантала и ниобия науглероживанием порошка с использованием в качестве ОЖ ацетона (CH_3COCH_3), который является недорогим и доступным реагентом.

Материалы и методы

При проведении исследований использовали технический ацетон (ТУ 2319-008-71371272-2006). Прекурсорами служили мезопористые порошки Ta и Nb, полученные восстановлением оксидных соединений этих металлов парами магния. Удельные поверхности порошков тантала составляли 19 и 63 $\text{м}^2/\text{г}$, порошков ниобия — 12 и 111 $\text{м}^2/\text{г}$. Принципиальная схема установки показана на рис. 1.

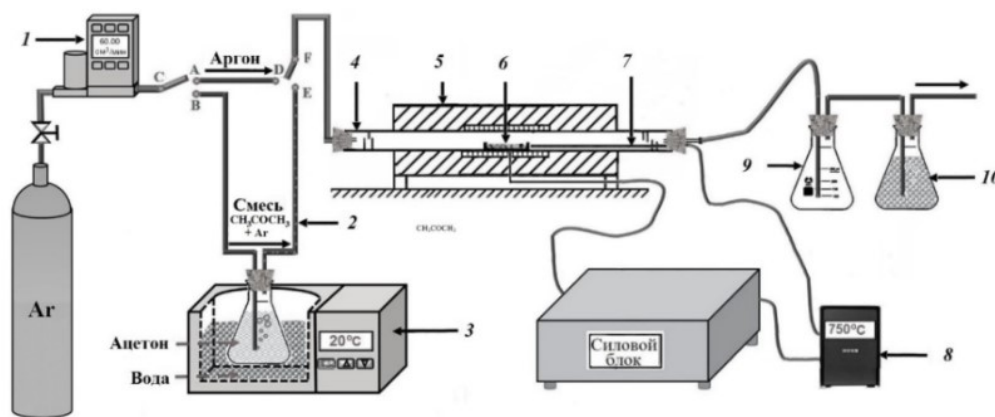


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — ротаметр; 2 — трубопровод ацетона; 3 — термостат для ацетона; 4 — трубка-реактор; 5 — трубчатая печь; 6 — кварцевый тигель; 7 — термопара; 8 — термодат; 9 — буферная емкость; 10 — водяной затвор

Она представляет собой кварцевую трубку-реактор 4, в которую помещают кварцевую лодочку с порошком тантала или ниобия 6. Аргон («вч»), несущий пары ацетона в зону реакции, подается из баллона через трубопровод 2. Процесс науглероживания металлов вели при температуре (T) 700–850 °С в течение времени (t) 1,5–4 ч. Масса загружаемого прекурсора составляла 0,5 г. Порошок науглероживаемого металла (или его смесь с магнием) нагревали в проточной атмосфере аргона (40 $\text{см}^3/\text{мин}^{-1}$) до температуры науглероживания, а затем поток аргона направляли в колбу с жидким ацетоном. Скорость потока аргона в процессе науглероживания составляла 60 $\text{см}^3/\text{мин}^{-1}$. Температуру ацетона поддерживали на уровне

$10,0 \pm 0,3$ °С. Реакции, протекающие при пиролизе CH_3COCH_3 , были исследованы в [4]. При температуре выше 500 °С ацетон разлагается на метан (CH_4) и кетен (CH_2CO). При более высокой температуре CH_2CO подвергается разложению на CH_4 , этилен (C_2H_4) и оксид углерода (CO). Таким образом, непосредственными источниками углерода при формировании карбидов будут CH_4 , C_2H_4 и CO .

Результаты

На рисунке 2, *a* и *б* приведены дифрактограммы порошков Ta и Nb до после науглероживания. Видно, что конечные продукты представляет собой оксиды Ta_2O_5 и Nb_2O_5 . Они являются единственными продуктами реакций при варьировании температуры науглероживания в интервале 700–850 °С. Образование оксидов обусловлено наличием значительного количества кислорода в исходных порошках. Известно, что на воздухе поверхность металлического тантала и ниобия покрывается слоем естественного аморфного оксида Ta_2O_5 и Nb_2O_5 толщиной около 2 нм [5]. На присутствие большого количества поверхностного оксида указывают аморфные составляющие в области углов 2θ от 10 до 70 ° (рис. 2, *a* и *б*, дифрактограммы 1). Кроме того, количество сорбированного молекулярного кислорода на поверхности порошков тантала и ниобия может достигать 30 % от его содержания в поверхностном оксиде. В процессе нагрева порошков до температуры науглероживания происходит окисление металлов. Они полностью превращаются в соответствующие оксиды, которые не восстанавливаются газами, образующимися при пиролизе ацетона (рис. 2, *a* и *б*, дифрактограммы 2).

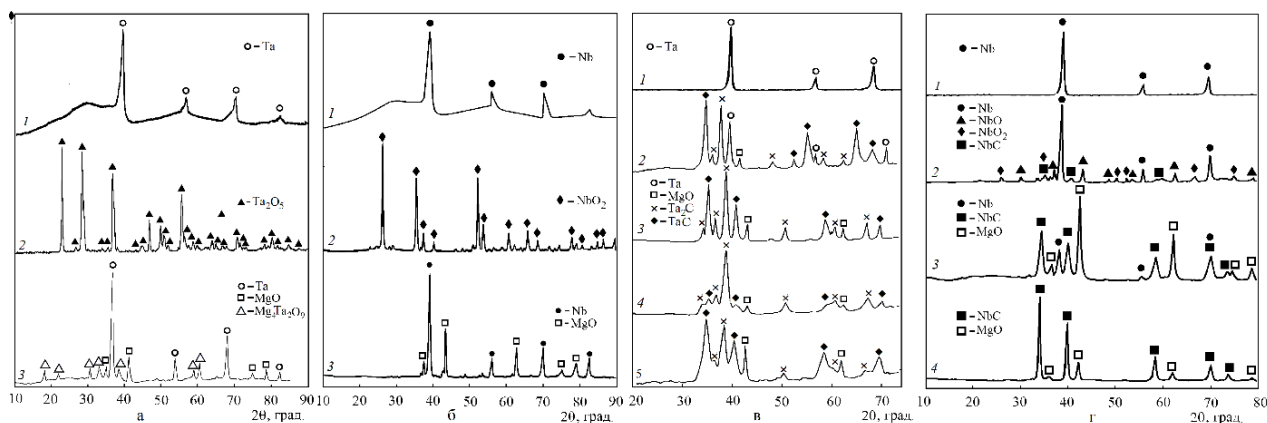
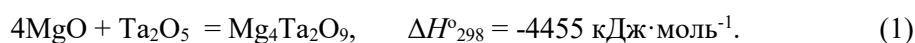


Рис. 2. Дифрактограммы исходных порошков Ta и Nb до (1, *a* — 1, *з*) и после науглероживания без Mg (2, *a*, 2, *б*) и в смеси с Mg (3, *a*, 3, *б*, 2, *в* — 5, *в*, 2, *з* — 4, *з*). Удельная поверхность порошков, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$: 1, *a* — 63; 1, *б* — 111; 1, *в* — 19; 1, *з* — 12. Условия реакций: 2, *в* — $T = 800$ °С, $t = 1,5$ ч; 3, *в* — $T = 750$ °С, $t = 2$ ч; 4, *в* — $T = 700$ °С, $t = 3$ ч; 5, *в* — $T = 850$ °С, $t = 2,5$ ч; 2, *з* — $T = 750$ °С, $t = 1,5$ ч; 3, *з* — $T = 800$ °С, $t = 2$ ч; 4, *з* — $T = 850$ °С, $t = 2,5$ ч

Для обеспечения возможности науглероживания металлов следовало провести их *in situ* раскисление до подачи паров ацетона в реактор. С целью раскисления порошки металлов перед загрузкой в установку смешивали с порошком магния («МГ95»). Массу магния брали с избытком 50 % по отношению к расчетному количеству, необходимому для полного раскисления металла. Однако раскисление порошков металлов с высокой удельной поверхностью не привело к формированию карбидов. Дифрактограммы продуктов реакции после науглероживания их в смеси с магнием приведены на рис 2, *a* и *б* (дифрактограммы 3). Видно, что после науглероживания тантала конечный продукт представляет собой смесь Ta, MgO и $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$. При науглероживании этого порошка при различных температурах из интервала 750–850 °С фазовый состав продуктов не изменялся. Образования карбидов не происходило. Полученный результат обусловлен особенностью раскисления порошка тантала с высокой удельной поверхностью. На начальном этапе его нагрева в результате раскисления образуется MgO. При более высоких температурах образовавшийся на начальном этапе раскисления оксид магния взаимодействует с Ta_2O_5 по реакции:



Возможность протекания реакции (1) обусловлена наличием значительного количества аморфного оксида Ta_2O_5 в исходном металле. Образования карбидов не происходит также и при науглероживании

ниобия. Продукты реакции состоят из Nb и MgO. По-видимому, это обусловлено тем, что из-за высокого содержания кислорода в ниобии при его раскислении вокруг частиц металла образуется плотный слой MgO. Он изолирует металл от контакта с углеродсодержащими газами, образующимися при разложении ацетона.

На рисунке 2, в и г приведены дифрактограммы исходных порошков тантала и ниобия с удельной поверхностью соответственно 19 и 12 м²·г⁻¹ и после их науглероживания в смеси с магнием в различных условиях. В отличие от порошков с более высокой поверхностью, количества поверхностного оксида в них существенно меньше, и поэтому отсутствуют аморфные составляющие в области малых углов (рис. 2, в и г, дифрактограммы 1). При науглероживании порошка тантала с поверхностью 19 м²·г⁻¹ в смеси с магнием из оксидных соединений образуется только MgO и не происходит синтеза танталата магния Mg₄Ta₂O₉. При исследованных режимах науглероживания формируются карбиды TaC и Ta₂C соответственно с кубической (*Fm* $\bar{3}$ *m*) и тригональной (*Pm*31) кристаллическими структурами. При времени науглероживания $t \leq 1,5$ ч реакционная масса содержала значительное количество тантала (рис. 2, дифрактограмма 1). Для удаления оксида магния продукты восстановления, содержащие карбиды тантала, обрабатывали 15%-м раствором соляной кислоты («х. ч.»), а затем отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции раствора и сушили на воздухе. Дифрактограммы продуктов реакций, полученных при науглероживании порошка с удельной поверхностью 19 м²·г⁻¹, приведены на рис. 2 (дифрактограммы 2–4). Видно, что при использовании этого прекурсора в зависимости от режимов получения содержание карбида TaC в смеси карбидов изменялось от 5 до 53 мас. %. Удельная поверхность отмытых порошков составляла 8–25 м²·г⁻¹ (рис. 3).

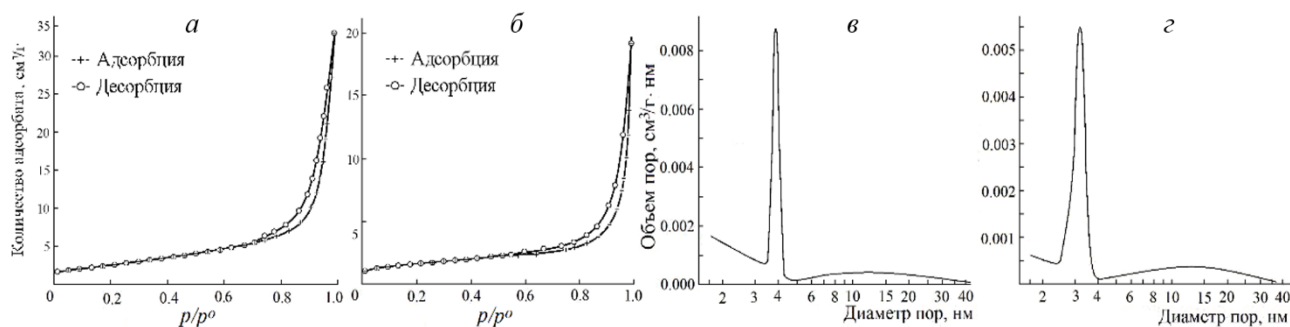


Рис. 3. Изотермы адсорбции — десорбции азота (а, б) и кривые распределения объема пор в зависимости от их диаметра (в, г) порошков карбидов тантала (а, в) и ниобия (б, г). Удельная поверхность порошков, м²·г⁻¹: а — 24, б — 15

При науглероживании порошка ниобия с поверхностью 12 м²·г⁻¹ карбидная фаза формируется без смешивания его с магнием. Однако количество образующегося карбида незначительно и очень медленно растет при увеличении времени реакции. При этом в конечном продукте присутствуют оксиды ниобия составов NbO₂ и NbO (см. рис. 2, дифрактограмма 2). При смешивании этого прекурсора с магнием происходило значительное улучшение условий образования карбида. Наиболее оптимальная масса магния составляла избыток 30–40 % по отношению к расчетному количеству, необходимому для полного раскисления металла. При этом в зависимости от температуры ниобий полностью науглероживался в течение 2,5–4 ч. Для всех исследованных режимов науглероживания формируется карбид NbC с кубической кристаллической структурой *Fm* $\bar{3}$ *m*. Карбидов с другими кристаллическими структурами в отмытых продуктах не обнаружено. Полученные порошки карбида NbC показывают незначительное уменьшение значений параметра кристаллической решетки *a* при снижении температуры науглероживания. Это, по-видимому, обусловлено вакансиями в кристаллической решетке, образующимися при недостатке углерода [6]. За счет их образования может быть скомпенсирована потеря некоторого количества углерода при сохранении кристаллической структуры *Fm* $\bar{3}$ *m*. Были получены порошки карбида с величинами *a* в интервале от $0,4466 \pm 0,0002$ до $0,4470 \pm 0,0002$ нм. Согласно зависимости параметра кристаллической решетки NbC от состава, приведенной в [7], этим значениям соответствует NbC_{*x*}, где $0,87 \leq x \leq 0,98$.

Изотермы адсорбции — десорбции азота порошков карбидов тантала и ниобия демонстрируют гистерезис (рис. 3, *a* и *b*) и содержат микро- и мезопоры, которые описываются эмпирической классификацией IUPAC IV типа, определяющей текстуру адсорбента.

Удельная поверхность порошков NbC в зависимости от температуры науглероживания составляла 9–26 м²·г⁻¹. На рис. 3, *b* и *c* представлены кривые десорбции ВЖН распределения объема пор в зависимости от их диаметра. Видно, что они имеют узкий пик в области 3–4 нм. Согласно расчетам по формуле Шерера, в зависимости от температуры науглероживания средний размер кристаллитов карбидов изменяется в интервале 10–16 нм.

Выводы

1. При температуре 700–850 °С с использованием в качестве источника углерода газов, образующихся при пиролизе ацетона, а магния в качестве *in situ*-раскислителя тантала и ниобия, показана возможность получения порошков TaC с кубической ($Fm\bar{3}m$) и Ta₂C с тригональной ($Pm\bar{3}1$) структурами, а также NbC с кубической ($Fm\bar{3}m$) структурой. Удельная поверхность порошков карбидов тантала и ниобия составляет 8–26 м²·г⁻¹. Средние размеры кристаллитов, определенные рентгеновским методом, находятся на уровне 10–16 нм.

2. По сравнению с традиционным методом синтеза карбидов путем твердофазных реакций с углеродом температура процесса снижена на 800–900 °С. По отношению к методам получения карбидов тантала и ниобия с использованием сжатых горючих газов способ является более простым и безопасным.

Список источников

1. Pierson H. O. Carbides of Group V: vanadium, niobium and tantalum carbides. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides. Westwood: William Andrew Publ. 1996. P. 81–99. doi:10.1016/b978-081551392-6.50006-4
2. Kosolapova T. Y. Carbides. Properties, production, and applications. New York: Plenum Press, 1971. 298 p. doi: 10.1007/978-1-4684-8006-1
3. Seon-Min Hwang, Ji-Won Hong, Dong-Won Lee. Synthesis of tantalum carbide using purified hexane by titanium powder. *Materials*. 2022. V. 15, № 21. P. 7510(1)-7510(11). doi: 10.3390/ma15217510.
4. Yu D., Tian Z.-Y., Wang Z., et al. Experimental and theoretical study on acetone pyrolysis in a jet-stirred reactor // *Fuel*. 2018. V. 234, № 6. P. 1380–1387. doi: 10.1016/j.fuel.2018.08.020
5. Одынец Л. Л., Орлов В. М. Анодные оксидные пленки. Л.: Наука, 1990. 200 с.
6. Gusev A. I., Rempel A. A., Magerl A. J. Disorder and order in strongly nonstoichiometric compounds: transition metal carbides, nitrides and oxides. Heidelberg: Springer, 2010. 623 p.
7. Kempter C. P., Storms E. K., Fries R. J. Lattice dimensions of nbc as a function of stoichiometry. *J. Chem. Phys.* 1960. Vol. 43, № 6. P. 1873–1874. doi: 10.1063/1.1731528

References

1. Pierson H. O. *Carbides of Group V: Vanadium, Niobium and Tantalum Carbides*. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides. Westwood, William Andrew Publ., 1996, pp. 81–99. doi:10.1016/b978-081551392-6.50006-4
2. Kosolapova T. Y. Carbides. Properties, Production, and Applications. New York, Plenum Press, 1971, 298 p. doi: 10.1007/978-1-4684-8006-1
3. Seon-Min Hwang, Ji-Won Hong, Dong-Won Lee. Synthesis of tantalum carbide using purified hexane by titanium powder. *Materials*, 2022, vol. 15, no. 21, pp. 7510(1)-7510(11). doi: 10.3390/ma15217510
4. Yu D., Tian Z.-Y., Wang Z., et al. Experimental and theoretical study on acetone pyrolysis in a jet-stirred reactor. *Fuel*, 2018, Vol. 234, No. 6, pp. 1380–1387. doi: 10.1016/j.fuel.2018.08.020
5. Odynets L. L., Orlov V. M. *Anodnye oksidnye plenki* [Anode oxide films]. Leningrad, Nauka, 1990, 200 p. (In Russ.).
6. Gusev A. I., Rempel A. A., Magerl A. J. Disorder and order in strongly nonstoichiometric compounds: transition metal carbides, nitrides and oxides. Heidelberg, Springer, 2010, 623 p.
7. Kempter C. P., Storms E. K., Fries R. J. Lattice dimensions of nbc as a function of stoichiometry. *J. Chem. Phys.*, 1960, vol. 43, no. 6, pp. 1873–1874. doi: 10.1063/1.1731528

Информация об авторах

В. Н. Колосов — доктор технических наук, главный научный сотрудник;
М. Н. Мирошниченко — кандидат технических наук, научный сотрудник.

Information about the authors

V. N. Kolosov — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher;
M. N. Miroshnichenko — PhD (Engineering), Researcher.

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 669.265:621.762.242
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.023

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ РЕАКЦИОННОЙ МАССЫ И СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ V И VI ГРУПП ПАРАМИ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Валерий Николаевич Колосов¹, Вениамин Моисеевич Орлов²

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

¹*v.kolosov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4749-236X>*

²*v.orlov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9382-5495>*

Аннотация

Исследованы особенности формирования реакционной массы и структуры порошков тугоплавких металлов V (Ta, Nb) и VI (Cr, W, Mo, MoCr, MoW) групп, образующихся при восстановлении сложных оксидных соединений ($Mg_4Ta_2O_9$, $Mg_4Nb_2O_9$, $MgCr_2O_4$, $MgWO_4$, $CaWO_4$, $MgMoO_4$, $CaMoO_4$, $MgW_{0.3}Mo_{0.7}O_4$, $Cr_2(MoO_4)_3$, Cr_2WO_6) парами щелочноземельных металлов (Mg, Ca). Установлено, что после восстановления в определенных условиях соединений, содержащих металлы VI группы, имеет место пространственное разделение продуктов, заключающееся в том, что основная масса оксида металла-восстановителя располагается вне реакционной зоны. Показано, что порошки как чистых металлов, так и сплавов имеют мезопористую структуру. Удельная поверхность металлических порошков многократно превышает удельную поверхность порошков прекурсоров.

Ключевые слова:

порошок, оксидное соединение, восстановление, удельная поверхность, пористость

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-2022-0017.

Для цитирования:

Колосов В. Н., Орлов В. М. Особенности формирования реакционной массы и структуры металлических порошков при восстановлении сложных оксидных соединений тугоплавких металлов V и VI групп парами щелочноземельных металлов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 128–132. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.023

Original article

FEATURES OF THE FORMATION OF THE REACTION MASS AND STRUCTURE OF METAL POWDERS DURING THE REDUCTION OF COMPLEX OXIDE COMPOUNDS OF REFRACTORY METALS OF V AND VI GROUPS BY VAPORS OF ALKALINE EARTH METALS

Valery N. Kolosov¹, Veniamin M. Orlov²

^{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*v.kolosov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4749-236X>*

²*v.orlov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9382-5495>*

Abstract

The features of the formation of the reaction mass and the structure of powders of refractory metals of group V (Ta, Nb) and group VI (Cr, W, Mo, MoCr, MoW) formed during the reduction of complex oxide compounds: $Mg_4Ta_2O_9$, $Mg_4Nb_2O_9$, $MgCr_2O_4$, $MgWO_4$, $CaWO_4$, $MgMoO_4$, $CaMoO_4$, $MgW_{0.3}Mo_{0.7}O_4$, $Cr_2(MoO_4)_3$, Cr_2WO_6 with alkaline earth metal vapors (Mg, Ca) was studied. It was determined that after reduction under certain conditions of compounds containing metals of group VI, a spatial separation of products takes place, which consists in the fact that the bulk of the oxide of the reducing metal is located outside the reaction zone. It was shown that powders of both pure metals and alloys have a mesoporous structure. The specific surface area of metal powders is many times greater than the specific surface area of precursor powders

Keywords:

powder, oxide compound, reduction, specific surface area, porosity

Acknowledgments:

the article was prepared with the support of the federal budget 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-2022-0017.

For citation:

Kolosov V. N., Orlov V. M. Features of the formation of the reaction mass and structure of metal powders during the reduction of complex oxide compounds of refractory metals of V and VI groups by vapors of alkaline earth metals // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 128–132. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.023

Введение

Тугоплавкие металлы V и VI групп характеризуются высокой температурой плавления. В результате при восстановлении соединений их получают в виде порошков [1]. Оксиды тантала и ниобия достаточно прочные соединения, и в качестве восстановителя могут быть использованы только магний или кальций. Поэтому более широко в качестве прекурсора применяют галогениды этих металлов, а в качестве восстановителя — щелочной металл (натрий). Так, в настоящее время основное количество металлического тантала получают восстановлением гептафторотанталата калия натрием:



При получении порошков в соответствии с реакцией (1) первоначально образуются зародышевые частицы, на которых происходит рост кристалликов металла. Последние могут соединяться между собой, образуя дендритообразные частицы. Чем меньше размер частицы, тем больше поверхность порошка. Необходимость миниатюризации электронной аппаратуры инициировала развитие способов восстановления, позволяющих получать порошки тантала и ниобия с большей удельной поверхностью, обеспечивающих производство конденсаторов с увеличенным удельным зарядом. Для этих целей перспективным является восстановление пентаоксидов тантала и ниобия магнием или кальцием [2]:



где Me — Mg или Ca.

Реакции (2), (3) протекают с большим выделением тепла, поэтому восстановление обычно ведут парами этих металлов. Порошки, полученные этим способом, характеризуются большой удельной поверхностью и мезопористой структурой частиц. Это объясняется специфическим механизмом образования частицы металла в процессе восстановления. Исследования, выполненные авторами работы [3], показали, что частица оксида тантала после восстановления парами магния характеризуется полосчатой структурой, представленной перемежающимися пластинчатыми частицами оксида магния и металлического тантала. Между ними имеется свободное пространство (зазор), размеры которого позволяют атомам магния или кальция проникать вглубь частицы к фронту реакции. После выщелачивания оксида магния растворами кислот остается губчатая металлическая частица, внешние контуры которой соответствуют частице исходного пентаоксида, а удельная поверхность порошка металла значительно превышает удельную поверхность порошка прекурсора.

Использование в качестве прекурсора танталата и ниобата магния состава $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ и $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, а в качестве восстановителя паров магния позволило многократно увеличить удельную поверхность порошков относительно полученных восстановлением пентаоксидов [4–6].

Исследования по восстановлению парами магния сложных оксидных соединений металлов VI группы с получением как отдельных металлов, так и бинарной смеси или сплавов металлов этой группы во многом подтвердили закономерности, выявленные при восстановлении оксидных соединений тантала и ниобия [7–8].

В настоящей работе рассматриваются некоторые особенности характеристик порошков, полученных восстановлением парами магния и кальция.

Результаты и их обсуждение

Восстановление парами магния и кальция вели в интервале температуры 800–900 °С при постоянном вакуумировании или в статическом режиме и при остаточном давлении в реакторе 5–20 кПа. Подробно методика экспериментов изложена ранее [7, 8].

При восстановлении оксидных соединений тантала и ниобия как парами магния, так и кальция образовавшаяся реакционная масса представляла собой однородную смесь тугоплавкого металла и побочных продуктов реакции. Кривые сорбции порошков соответствуют виду 4 по классификации IUPAC, характерному для веществ с мезопористой структурой. Однако в характеристиках магниетермических и кальциетермических порошков имелись некоторые отличия. Удельная поверхность порошков при использовании в качестве прекурсора пентаоксидов ниобия и тантала, в обоих случаях была на одном уровне. При этом средний размер пор кальциетермических порошков Ta и Nb меньше на 21 и 13 % соответственно. С другой стороны, удельная поверхность порошков, полученных в кальциетермическом процессе с использованием в качестве прекурсора ниобата или танталата магния, меньше в 2–3 раза, а средний размер пор больше на 75 и 50 % соответственно [9, 10].

Исследования по восстановлению сложных оксидных соединений металлов VI группы с получением как отдельных металлов, так и бинарной смеси и сплавов металлов этой группы во многом подтвердили закономерности, выявленные при восстановлении оксидных соединений тантала и ниобия. Так, удельная поверхность порошков металлов и сплавов VI группы, полученных в кальциетермическом процессе с использованием одних и тех же прекурсоров, также меньше, чем в магниетермическом процессе. Использование в качестве прекурсора двойных оксидов с магнием или кальцием ($MgWO_4$, $CaWO_4$, $MgMoO_4$, $CaMoO_4$, $MgCr_2O_4$) или оксидов, содержащих два металла VI группы ($Cr_2(MoO_4)_3$, Cr_2WO_6) при восстановлении парами магния позволило получить удельную поверхность порошков металлов на уровне 20–50 м²/г [11–13]. В то же время, при восстановлении парами кальция их поверхность не превышала 20 м²/г [8]. Удельной поверхности полученных порошков соответствует размер единичных частиц 15–35 нм. Однако, как можно оценить из СЭМ-изображений (рис. 1), порошки представлены достаточно крупными агломератами. Кривые сорбции порошков, так же как и порошков тантала и ниобия, соответствуют виду 4 по классификации IUPAC, характерному для веществ с мезопористой структурой.

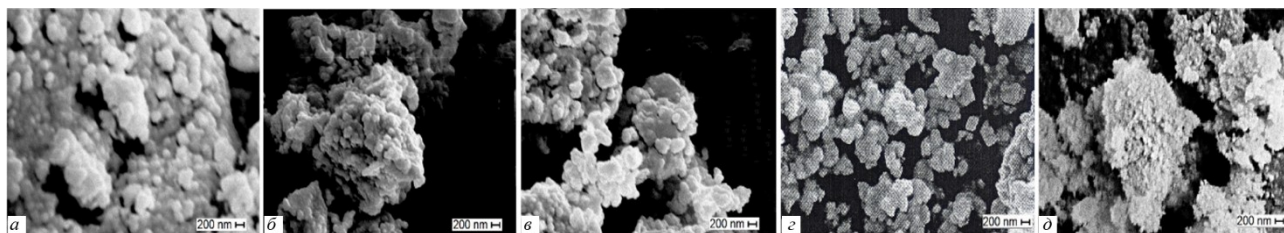


Рис. 1. SEM-изображение порошков хрома (а), вольфрама (б), молибдена (в), сплава MoW (г) и сплава MoCr (д), полученных восстановлением магнием соединений $MgCr_2O_4$, $MgWO_4$, $MgMoO_4$, $MgW_{0,3}Mo_{0,7}O_4$ и $Cr_2(MoO_4)_3$. Удельная поверхность порошков, м²/г: а — 33; б — 21; в — 20; г — 21; д — 48

Однако при восстановлении оксидных соединений металлов VI группы наблюдались некоторые особенности по сравнению с восстановлением оксидных соединений ниобия и тантала. В случае восстановления при постоянном вакуумировании реактора продукты, как и при получении порошков Ta и Nb, представляли собой стехиометрическую смесь металла и оксида металла-восстановителя. При восстановлении $CaMoO_4$, $Cr_2(MoO_4)_3$ и Cr_2WO_6 парами магния или кальция и при восстановлении $MgWO_4$, $MgMoO_4$, $MgW_{0,3}Mo_{0,7}O_4$ парами магния в стационарном режиме при остаточном давлении аргона в реакторе 5 кПа и выше имеет место разделение продуктов реакции с образованием слоя оксида соответствующего металла-восстановителя на поверхности реакционной массы и на внутренней боковой поверхности тиглей выше уровня загрузки прекурсора (рис. 2). На рисунке 2, а рядом с тиглем виден плотный слой MgO, снятый с поверхности реакционной массы. При восстановлении $MgWO_4$, $MgMoO_4$ и $MgW_{0,3}Mo_{0,7}O_4$ парами кальция также имеет место пространственное разделение оксидной и металлической фаз. Однако на начальном этапе восстановления этих соединений в них происходит замещение магния кальцием. При этом образующийся в результате реакций замещения металлический магний служит в качестве восстановителя, оксид которого в основном концентрируется на поверхности реакционной массы совместно с оксидом кальция (см. рис. 2, в).

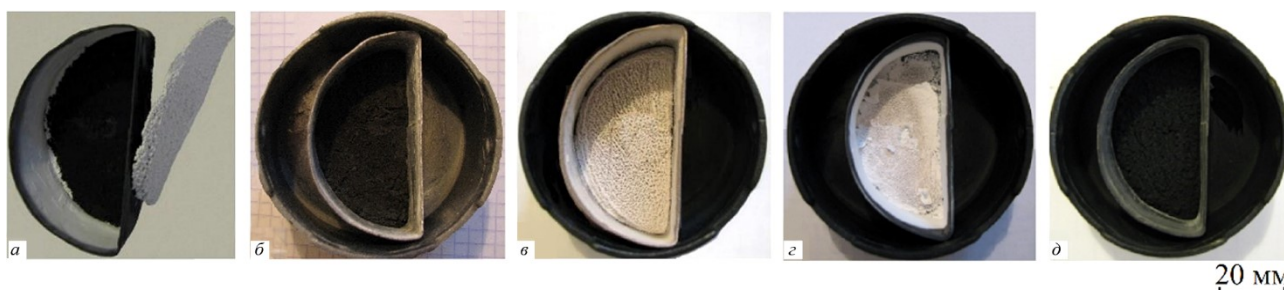


Рис. 2. Вид тиглей с реакционными массами после реакций. Прекурсоры: $MgWO_4$ (а), $CaWO_4$ (б), $MgMoO_4$ (в), $CaMoO_4$ (г), $MgCr_2O_4$ (д); восстановители: а, б, д — Mg; в, г — Ca; остаточное давление в реакторе 10 кПа; температура 850 °С

Для оксидов тантала и ниобия с повышением остаточного давления аргона в реакторе удельная поверхность порошков увеличивалась, как это показано на примере восстановления $Mg_4Ta_2O_9$ (рис. 3, *a*). Это логично, так как с ростом остаточного давления уменьшается скорость подачи восстановителя в зону реакции. Это приводит к уменьшению локальной температуры в зоне реакции, что способствует сохранению первоначальной структуры порошка [4]. При восстановлении оксидных соединений металлов VI группы зависимость удельной поверхности порошков от остаточного давления аргона в реакторе неоднозначна. Для одних повышение давления приводит к росту удельной поверхности, а для других — к уменьшению. Первое имеет место в случае, когда восстановление не сопровождается разделением продуктов реакции (см. рис. 3, *б*, графики 1, 3), второе — когда имеет место пространственное разделение продуктов реакции (см. рис. 3, *б*, кривая 2). С учетом низкой летучести MgO и CaO такое разделение возможно, если восстановление осуществляется по механизму электронно-опосредованных реакций (ЭОР) без непосредственного контакта между реагентами [14].

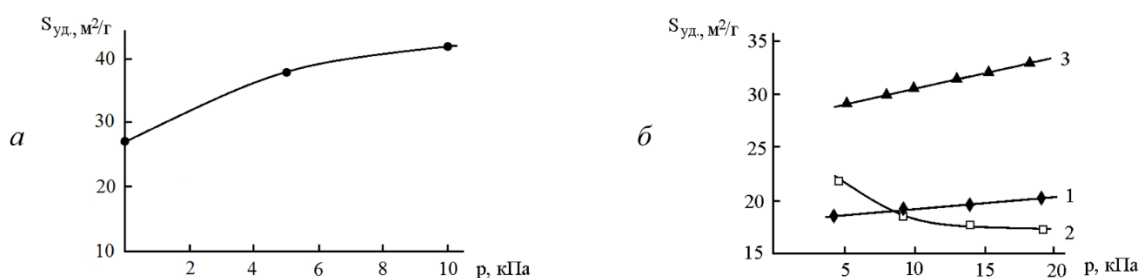


Рис. 3. Зависимость удельной поверхности металлических порошков от остаточного давления аргона в реакторе при восстановлении оксидных соединений:

a — Ta; *б*, 1 — W; *б*, 2 — Mo; *б*, 3 — Cr; прекурсоры:
a — $Mg_4Ta_2O_9$; *б*, 1 — $CaWO_4$; *б*, 2 — $CaMoO_4$; *б*, 3 — $MgCr_2O_4$

Согласно механизму ЭОР при условии наличия электропроводящей среды, замкнутой внешней цепи, обеспечивающей перенос электронов, и выполнении локальных условий электронейтральности, реакции восстановления металла в оксиде и окисления восстановителя могут быть пространственно разделены. Перенос электронов от восстановителя, сконденсировавшегося на поверхности загрузки или на поверхности реакционного стакана, осуществляется цепью из металлических деталей реактора. Для поддержания нейтральности заряда диффузия ионов O^{2-} происходит при участии аргона, который играет роль проводящей среды. Подтверждением служит то, что при восстановлении тех же соединений в вакууме разделения продуктов реакции не происходит.

Выводы

Исследованы особенности формирования реакционной массы и структуры порошков тугоплавких металлов V и VI групп, образующихся при восстановлении сложных оксидных соединений парами магния и кальция. Установлено, что после восстановления при определенных условиях оксидных соединений, содержащих металлы VI группы, имеет место пространственное разделение продуктов, заключающееся в том, что основная масса оксида металла-восстановителя располагается вне реакционной зоны. Показано, что порошки металлов имеют мезопористую структуру. Их удельная поверхность многократно превышает удельную поверхность прекурсоров. Удельная поверхность порошков металлов, полученных в магнитоермическом процессе с использованием одних и тех же прекурсоров, значительно больше удельной поверхности порошков, полученных в кальциермическом процессе.

Список источников

1. Зеликман А. Н. *Металлургия тугоплавких редких металлов*. М.: Metallurgy, 1986. 440 с.
2. Пат. 2397843 РФ, МПК В 22 F 9/22, 1/02, С 22 В 34/24 (2006.01). Способ получения ниобиевых и танталовых порошков / Х. Хаас, У. Бартманн, Т. Комя, Н. Сато; Х. К. Штарк ГмбХ унд Ко. КГ (DE), Х. К. Штарк Лтд. (JP). № 2006141282/02; заявл. 09.04.2005; опубл. 27.08.2010, Бюл. 24.
3. Müller, R., Bobeth M., Brumm H. et al. Kinetics of nanoscale structure development during Mg-vapour reduction of tantalum oxide // *Int. J. Mater. Res.* 2007. Vol. 98, № 11. P. 1138–1145.
4. Орлов В. М., Крыжанов М. В., Калинин В. Т. Магнитоермическое восстановление оксидных соединений тантала // *Доклады АН*. 2014. Т. 457, № 5. С. 555–558.

5. Орлов В. М., Крыжанов М. В., Калинин В. Т. Восстановление оксидных соединений ниобия парами магния // Доклады АН. 2015. Т. 465, № 2. С. 182–185.
6. Орлов В. М., Крыжанов М. В., Князева А. И., Осауленко Р. Н. Порошки ниобия с мезопористой структурой // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54, № 5. С. 444–449.
7. Орлов В. М., Колосов В. Н. Магнитоермическое восстановление оксидных соединений вольфрама и молибдена // Доклады АН. 2016. Т. 468, № 3. С. 288–292.
8. Колосов В. Н., Орлов В. М., Мирошниченко М. Н. Исследование восстановления кислородных соединений металлов V и VI групп парами кальция // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. С. 37–43.
9. Орлов В. М., Осауленко Р. Н., Кузнецов В. Я. Синтез нитридов в процессе магнитоермического восстановления оксидных соединений тантала и ниобия // Неорган. материалы. 2019. Т. 55, № 11. С. 1183–1189.
10. Орлов В. М., Осауленко Р. Н., Кузнецов В. Я., Лобов Д. В. Синтез нитридов ниобия и тантала азотированием порошков в процессе восстановления их оксидных соединений кальцием // Неорган. материалы. 2022. Т. 58, № 7. С. 733–741.
11. Колосов В. Н., Мирошниченко М. Н., Орлов В. М. Магнитоермическое получение порошков хрома // Неорган. материалы. 2021. Т. 57, № 2. С. 137–143.
12. Колосов В. Н., Мирошниченко М. Н., Прохорова Т. Ю. Магнитоермическое получение порошков сплавов молибдена с хромом // Неорган. материалы. 2022. Т. 58, № 1. С. 37–43.
13. Kolosov V. N., Miroshnichenko M. N., Prokhorova T. Yu. Preparation of W-Cr powder via the magnesiothermic reduction of trirutile Cr_2WO_6 // JOP: Conf. Series. 2021. Vol. 1942. P. 012005.
14. Колосов В. Н., Орлов В. М. Электронно-опосредованные реакции при металлотормическом восстановлении оксидных соединений молибдена и вольфрама // Доклады АН. 2019. Т. 484, № 4. С. 288–292.

References

1. Zelikman A. N. *Metallurgia redkikh metallov* [Metallurgy of refractory rare metals]. Moscow, Metallurgia, 1986, 440 p. (In Russ.).
2. Pat. 2397843 RF, Int. Cl B22F9/22, 1/02, C22B34/24 (2006.01). *Sposob polucheniya niobievyyh i tantalovykh poroshkov* [Procedure for production of niobium and tantalum powders]. Khaas Kh., Bartmann U., Komeja T., Sato N., Stark H. K. Publ. 27.08.2010.
3. Müller R., Bobeth M., Brumm H., Gille G., Pompe W., Thomas J. Kinetics of nanoscale structure development during Mg-vapour reduction of tantalum oxide. *Int. J. Mater. Res.*, 2007. vol. 98, no. 11, pp. 1138–1145.
4. Orlov V. M., Kryzhanov M. V., Kalinnikov V. T. Magnesium reduction of tantalum oxide compounds. *Doklady Chemistry*, 2014, vol. 457, no. 2, pp. 257–260.
5. Orlov V. M., Kryzhanov M. V., Kalinnikov V. T. Magnesium-vapor reduction of niobium oxide compounds. *Doklady Chemistry*, 2015, vol. 465, no. 2, pp. 160–163.
6. Orlov V. M., Kryzhanov M. V., Knyazeva A. I., Osaulenko R. N. Niobium powders of mesoporous structure. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2018, vol. 54, no 5, pp. 782–787.
7. Orlov V. M., Kolosov V. N. Magnesiothermic reduction of tungsten and molybdenum oxide compounds. *Doklady Chemistry*, 2016, vol. 468, pp. 162–166.
8. Kolosov V. N., Orlov V. M., Miroshnichenko M. N. Calcium vapor reduction of group V and VI metal oxide compounds. *Inorg. Mater.*, 2020, vol. 56, no. 1, pp. 35–41.
9. Orlov V. M., Osaulenko R. N., Kuznetsov V. Y. Synthesis of nitrides via magnesiothermic reduction of tantalum and niobium oxide compounds. *Inorg. Mater.*, 2019, vol. 55, no. 11, pp. 1118–1124.
10. Orlov V. M., Osaulenko R. N., Kuznetsov V. Ya., Lobov D. V. Synthesis of niobium and tantalum nitrides via nitridation of powders during calcium reduction of their oxide compounds. *Inorganic Materials*, 2022, vol. 58, no.7, pp.706–714.
11. Kolosov V. N., Miroshnichenko M. N., Orlov V. M. Magnesiothermic preparation of chromium powders. *Inorg. Mater.*, 2021, vol. 57, no. 2, pp. 130–135.
12. Kolosov V. N., Miroshnichenko M. N., Prokhorova T. Yu. Magnesiothermic preparation of molybdenum–chromium alloy powders. *Inorg. Mater.*, 2021, vol. 58, no. 1, pp. 33–39.
13. Kolosov V. N., Miroshnichenko M. N., Prokhorova T. Yu. Preparation of W-Cr powder via the magnesiothermic reduction of trirutile Cr_2WO_6 . *JOP: Conf. Series*, 2021, vol. 1942, p. 012005.
14. Kolosov V. N., Orlov V. M. Electronically Mediated reactions in metal thermal reduction of molybdenum and tungsten oxide compounds. *Doklady Physical Chemistry*, 2019, vol. 484, pp. 28–31.

Информация об авторах

В. Н. Колосов — доктор технических наук, главный научный сотрудник;

В. М. Орлов — доктор технических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

V. N. Kolosov — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher;

V. M. Orlov — Dr. Sc. (Engineering), Chief 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 546.786:544.723
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.024

СОРБЦИЯ ВОЛЬФРАМА(VI) НА МОДИФИЦИРОВАННОМ МОНТМОРИЛЛОНИТЕ

**Анна Дмитриевна Коробицына¹, Надежда Викторовна Печищева²,
Елизавета Александровна Крутикова³, Денис Павлович Ординарцев⁴,
Константин Юрьевич Шуняев⁵**

^{1–5}Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия
^{1, 2, 5}Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

Автор, ответственный за переписку: Анна Дмитриевна Коробицына, annakorobitsyna@mail.ru

Аннотация

Целью работы было найти условия наибольшей сорбции вольфрама композитным сорбентом на основе монтмориллонита. Показано, что модифицированный частицами магнетита монтмориллонит сорбирует до 99 % вольфрама из 10 мг/л раствора W(VI). Максимальная разница сорбции W(VI) и Mo(VI) на исходном монтмориллоните наблюдается в среде ацетатного буфера при pH = 5,4. Десорбция вольфрама с поверхности монтмориллонита составила 98 %.

Ключевые слова:

вольфрам(VI), монтмориллонит, сорбция, десорбция

Благодарности:

государственное задание Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук, проект № 122013100200-2.

Для цитирования:

Сорбция вольфрама(VI) на модифицированном монтмориллоните / А. Д. Коробицына [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 133–136. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.024

Original article

ADSORPTION OF TUNGSTEN(VI) ON MODIFIED MONTMORILLONITE

**Anna D. Korobitsyna¹, Nadezhda V. Pechishcheva², Elizaveta A. Krutikova³, Denis P. Ordinartsev⁴,
Konstantin Yu. Shunyaev⁵**

^{1–5}Institute of Metallurgy of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia
^{1, 2, 5}Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Corresponding author: Anna D. Korobitsyna, annakorobitsyna@mail.ru

Abstract

The aim of the work was to find conditions for the most adsorption of tungsten by a composite sorbent based on montmorillonite. It is shown that montmorillonite modified by magnetite particles adsorbs up to 99 % of tungsten from 10 mg/l W(VI) solution. The maximum difference in adsorption of W(VI) and Mo(VI) on the initial montmorillonite in an acetate buffer medium at pH = 5,4 was observed. Desorption of tungsten from the surface of montmorillonite was 98 %.

Keywords:

tungsten(VI), montmorillonite, adsorption, desorption

Acknowledgments:

state task for IMET UB RAS, project No 122013100200-2.

For citation:

Adsorption of tungsten(VI) on modified montmorillonite / A. D. Korobitsyna [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 133–136. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.024

Введение

Вольфрам обладает уникальными физическими свойствами, в том числе экстремальной твердостью, очень высокой плотностью, тугоплавкостью и высокой коррозионной стойкостью. Благодаря им вольфрам широко применяют в различных сферах промышленности — химической, металлургической, военной и т. п. Вольфрам — малораспространенный в земной коре элемент, который изоморфно входит в состав минералов группы вольфраматов железа и марганца (гюбнерит, вольфрамит, ферберит) и вольфрамата кальция (шеелит). Из-за низкого содержания вольфрама в руде, в среднем 0,15–4,4 % WO₃, и большого числа примесей возникают сложности в получении высокочистых соединений вольфрама. Одним из часто встречающихся примесных элементов является молибден. Свойства вольфрама и молибдена настолько близки, что их разделение представляет серьезную проблему. Существующие методики разделения, в том числе

сорбционные, часто не универсальны. Поэтому поиск способов и материалов для селективного выделения вольфрама(VI) является актуальным. В сорбционном методе разделения в качестве сорбентов применяют различные ионообменные материалы [1], также перспективными считаются высокодисперсные слоистые алюмосиликаты [2]. Модификация путем введения различных видов модификаторов в межслойное пространство алюмосиликатов может придать им высокие адсорбционные способности [3].

Целью данной работы являлось извлечение вольфрама(VI) из водных растворов композитным сорбентом на основе монтмориллонита, модифицированного частицами магнетита и/или катионным поверхностно-активным веществом.

Материал и методика

В соответствии с методикой, описанной в [3], монтмориллонит $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ММ) марки ВР®-183-FJ (98 % основного вещества) модифицировали путем добавления хлорида железа(II), хлорида железа(III) и раствора едкого натра для получения композита ММ : $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 10 : 1$.

Для синтеза композита ММ : ПАВ к исходному ММ добавляли карбонат натрия и 50 %-й водный раствор катионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) — хлорида додецилдиметилбензиламмония $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{NCl}$. Композит фильтровали и сушили при 60°C в течение 3 ч.

Для синтеза композита ММ : Fe_3O_4 : ПАВ 50 % раствора ПАВ добавляли к золю композита ММ : Fe_3O_4 в соотношении 10 : 1. Смесь перемешивали в течение 30 мин (400 об/мин), раствор и осадок отделяли на вакуумном фильтре и сушили при температуре 60°C в течение 3 ч.

Сорбцию вольфрама(VI) на ММ, ММ : Fe_3O_4 , ММ : ПАВ и ММ : Fe_3O_4 : ПАВ проводили в статическом режиме из раствора $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией вольфрама 10 мг/л в диапазоне pH от 3,2 до 6,3 (среда ацетатного буферного раствора). Растворы с сорбентом перемешивали в течение 1 ч на смесителе RM-1L при 38 об/мин. После этого сорбент отделяли на фильтре «зеленая лента». Концентрацию вольфрама(VI) в растворах после сорбции определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой SpectroBlue (Spectro Analytical Instruments).

Степень сорбции (R) рассчитывали как:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 \%, \quad (1)$$

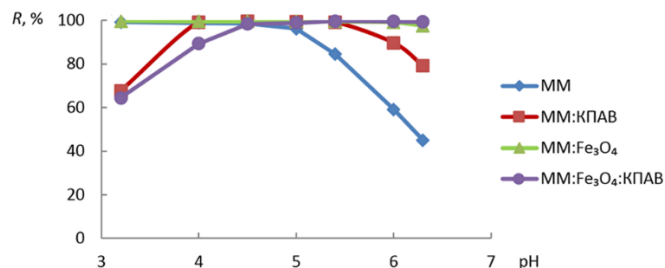
где C_0 и C_e — начальная и равновесная концентрации ионов W(VI) в растворе (мг/л) соответственно.

При исследовании десорбции вольфрама(VI) с поверхности сорбента в качестве десорбентов были использованы растворы: 1 М Na_2SO_4 , 1 М CH_3COONa , 2 М NaOH , 1 М и 1 : 1 H_2SO_4 , 1 М и 1 : 1 HNO_3 , 1 М и 1 : 1 HCl , 50 и 100 % изопропанол.

Десорбцию проводили в статическом режиме при комнатной температуре с постоянной массой сорбента 0,1 г и объемом раствора десорбента 15 мл. Длительность процесса при постоянном перемешивании составляла 1 ч.

Результаты

На рисунке представлены результаты исследования сорбции вольфрама(VI) на ММ, ММ : Fe_3O_4 , ММ : ПАВ и ММ : Fe_3O_4 : ПАВ в среде ацетатного буфера в диапазоне pH от 3,2 до 6,3. Согласно полученным результатам, при pH 4,5 степень сорбции вольфрама(VI) достигает свыше 98 % на всех исследуемых сорбентах.



Зависимость степени сорбции W(VI) на ММ, ММ : Fe_3O_4 , ММ : ПАВ и ММ : Fe_3O_4 : ПАВ от pH раствора в среде ацетатного буфера. $C_w = 10$ мг/л

Исходный монтмориллонит показал достаточно высокую сорбционную способность в диапазоне рН от 3,2 до 4,5 по отношению к ионам вольфрама(VI) в среде ацетатного буфера. Модификация ММ путем добавления частиц магнетита привела к улучшению сорбционных характеристик сорбента. Так, степень сорбции вольфрама(VI) на ММ : Fe₃O₄ достигает 99 % и практически не меняется во всем исследуемом диапазоне рН.

В связи с тем, что в рудах вольфрама частым попутным макрокомпонентом выступает схожий с ним по свойствам молибден, в аналогичных условиях была исследована сорбция молибдена(VI) на исходном и модифицированном монтмориллоните для изучения возможности его отделения от вольфрама(VI). Полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Степень сорбции Mo(VI) и W(VI) на ММ, ММ : Fe₃O₄, ММ : ПАВ и ММ : Fe₃O₄:ПАВ в зависимости от рН раствора в среде ацетатного буфера, $C_{\text{исх W}} = C_{\text{исх Mo}} = 10$ мг/л

рН	$R_w, \%$	$R_{\text{Mo}}, \%$	Разница $ R_w - R_{\text{Mo}} , \%$	$R_w, \%$	$R_{\text{Mo}}, \%$	Разница $ R_w - R_{\text{Mo}} , \%$
ММ				ММ : Fe ₃ O ₄ : ПАВ		
3,2	99,2	89,2	10	64,4	96,5	32
4	98,8	76,8	22	89,4	99,7	10
4,5	98,5	40,9	58	98,4	99,7	1,3
5	96,2	31,4	65	98,9	99,6	0,8
5,4	84,4	15,8	69	99,7	98,6	1,0
6	59,2	7,6	52	99,5	95,1	4,4
6,3	45,1	4,9	40	99,4	87,8	11
ММ : Fe ₃ O ₄				ММ : ПАВ		
3,2	99,6	99,0	0,62	67,7	96,9	29
4	99,5	98,9	0,61	99,2	96,9	2,3
4,5	99,5	98,9	0,60	99,5	94,4	5,2
5	99,6	98,8	0,80	99,5	83,0	16
5,4	99,5	96,8	2,7	99,2	71,4	27
6	99,1	92,6	6,6	89,6	50,7	39
6,3	97,5	90,5	7,0	79,1	45,5	34

Максимальная разница в степени сорбции молибдена(VI) и вольфрама(VI) была достигнута на исходном монтмориллоните при рН 5,4 в среде ацетатного буфера. Данные условия могут быть положены в основу методики разделения металлов. С этой целью была исследована десорбция вольфрама(VI) с поверхности ММ (табл. 2).

Таблица 2

Степень десорбции W(VI) с ММ при рН 5,4 в среде ацетатного буфера

Десорбент	Степень десорбции, %
1 М Na ₂ SO ₄	1.19
1 М CH ₃ COONa	7.32
2 М NaOH	98.0
1 М H ₂ SO ₄	49.9
1 : 1 H ₂ SO ₄	39.3
1 М HNO ₃	53.0
1 : 1 HNO ₃	46.6
1 М HCl	60.7
1 : 1 HCl	64.8
50 % изопропанол	0.50
100 % изопропанол	0

Была достигнута наибольшая степень десорбции вольфрама(VI), а именно 98 %, при использовании в качестве десорбента 2 М NaOH. В аналогичных условиях степень десорбции молибдена(VI) составила 96,6 %. Максимальные различия в десорбции молибдена(VI) и вольфрама(VI) с ММ наблюдаются при использовании 100 % изопропанола. Так, степень десорбции молибдена(VI) составила 34,3 % против 0 % вольфрама(VI). Этот факт может быть использован при поочередной десорбции с поверхности ММ молибдена(VI) и вольфрама(VI).

Выводы

Была изучена сорбция ионов W(VI) на монтмориллоните до и после модификации частицами магнетита и/или катионным ПАВ. Показано, что модификация частицами Fe₃O₄ улучшает сорбционные свойства монтмориллонита по отношению к ионам W(VI) — сорбция достигла 99 % от его раствора в 10 мг/л. Были найдены условия, при которых свойства сорбента максимально отличались по отношению к W(VI) и Mo(VI). Эти условия могут быть использованы в качестве основы для метода разделения металлов: монтмориллонит, среда ацетатного буфера при pH 5,4 (сорбция Mo(VI) — 16 %, сорбция W(VI) — 84 %), десорбция ионов Mo(VI) 34,3 % при использовании 100 % изопропанола, затем десорбция ионов W(VI) 98 % десорбентом 2 М NaOH.

Список источников

1. Khalid M., Mushtaq A., Iqbal M. Z. Sorption of tungsten(VI) and rhenium(VII) on various ion-exchange materials // *Sep. Sci. Technol.* 2001. Vol. 36. P. 283–294.
2. Ordinartsev D. P., Sviridov A. V., Sviridov V. V. Extracting Vanadium, Molybdenum, and Tungsten from Acidic Solutions via Adsorption on Modified Montmorillonite // *Russ. J. Phys. Chem.* 2018. Vol. 92. P. 2060–2064.
3. Ordinartsev D. P., Pechishcheva N. V., Estemirova S. Kh., Kim A. V., Shunyaev K. Yu. Removal of Cr(VI) from wastewater by modified montmorillonite in combination with zero-valent iron // *Hydrometallurgy*. 2022. Vol. 208. P. 105813.

References

1. Khalid M., Mushtaq A., Iqbal M. Z. Sorption of tungsten(VI) and rhenium(VII) on various ion-exchange materials. *Sep. Sci. Technol.*, 2001, vol. 36, pp. 283–294.
2. Ordinartsev D. P., Sviridov A. V., Sviridov V. V. Extracting Vanadium, Molybdenum, and Tungsten from Acidic Solutions via Adsorption on Modified Montmorillonite. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2018, vol. 92, pp. 2060–2064.
3. Ordinartsev D. P., Pechishcheva N. V., Estemirova S. Kh., Kim A. V., Shunyaev K. Yu. Removal of Cr(VI) from wastewater by modified montmorillonite in combination with zero-valent iron. *Hydrometallurgy*, 2022, vol. 208, p. 105813.

Информация об авторах

А. Д. Коробицына — аспирант, младший научный сотрудник, <http://orcid.org/0000-0002-7830-2274>;

Н. В. Печищева — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, pechischeva@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-7281-1342>;

Е. А. Крутикова — студент, li912@list.ru;

Д. П. Ординарцев — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, denis_ordinartsev@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4216-4770>;

К. Ю. Шуняев — доктор химических наук, главный научный сотрудник, k_shun@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1530-5988>.

Information about the authors

A. D. Korobitsyna — Graduate Student, Junior Researcher, <http://orcid.org/0000-0002-7830-2274>;

N. V. Pechishcheva — PhD (Chemistry), Leading Researcher, pechischeva@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-7281-1342>;

E. A. Krutikova — student, li912@list.ru;

D. P. Ordinartsev — PhD (Technical), Senior Researcher, denis_ordinartsev@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-4216-4770>;

K. Yu. Shunyaev — Dr. Sc. (Chemistry), Chief Researcher, k_shun@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1530-5988>.

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 544.6.018.23-143:546.791'831-31
doi: 10.37614/2949-1215.2023.14.2.025

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ РАСЧЕТА СОСТАВА КАТОДНОГО ОСАДКА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ПРОТЕКАНИИ НА ЭЛЕКТРОДЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЙ

Владимир Евгеньевич Кротов¹, Юрий Павлович Зайков²

^{1,2}*Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия*

¹*vekro@ihte.uran.ru*

²*zaikov@ihte.uran.ru*

Аннотация

При использовании уравнений Фарадея и Фика получено аналитическое выражение для расчета состава катодного осадка UO_2-ZrO_2 , который образуется при одновременном протекании на электроде электрохимической и химической реакций. Установлено качественное (а в некоторых случаях количественное) совпадение формы зависимостей величин от условий процесса.

Ключевые слова:

аналитическое выражение, катодный осадок, состав, электрохимическая и химическая реакции

Благодарности:

государственное задание (ЕГИСУ НИОКР) по теме научно-исследовательской работы № АААА-А19-119020190046-5.

Для цитирования:

Кротов В. Е., Зайков Ю. П. Аналитическое выражение для расчета состава катодного осадка, образующегося при одновременном протекании на электроде электрохимической и химической реакций // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С 137–139. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.025

Original article

ANALYTICAL EXPRESSION FOR CALCULATION OF THE COMPOSITION OF A CATHODE DEPOSIT FORMED WHEN ELECTROCHEMICAL AND CHEMICAL REACTIONS OCCUR AT THE ELECTRODE

Vladimir E. Krotov¹, Yury P. Zaikov²

^{1,2}*Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*

¹*vekro@ihte.uran.ru*

²*zaikov@ihte.uran.ru*

Abstract

Using the Faraday's and Fick's equations, an analytical expression was obtained for calculating the composition of the cathode deposit UO_2-ZrO_2 , which is formed during the simultaneous occurrence of electrochemical and chemical reactions on the electrode. Qualitative coincidence of the form of dependences, and in some cases, quantitative values, on the process conditions was established.

Keywords:

analytical equation, cathode deposit, composition, electrochemical and chemical reactions

Acknowledgments:

state task on the topic of research No. АААА-А19-119020190046-5.

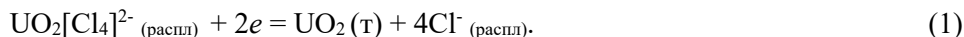
For citation:

Krotov V. E., Zaikov Yu. P. Analytical expression for calculation of the composition of a cathode deposit formed when electrochemical and chemical reactions occur at the electrode // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 137–139. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.025

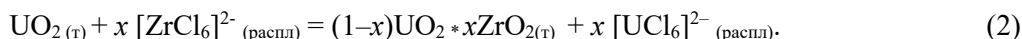
Введение

Известны и хорошо изучены электрохимические реакции, которые сопровождаются предшествующими или последующими химическими реакциями. Появились публикации и об электрохимических реакциях, когда химические реакции протекают на электроде совместно с ними [1–5]. Так, при электролизе хлоридной расплавленной эквимольной смеси $NaCl-KCl$, содержащей добавки UO_2Cl_2 , $ZrCl_4$ и $ThCl_4$, на катоде получены кристаллические катодные осадки UO_2-ZrO_2 [1–4], UO_2-ThO_2 и $UO_2-ZrO_2-ThO_2$ [5]. Более подробно исследовано электролитическое получение катодных осадков UO_2-ZrO_2 . Концентрация диоксида циркония в них изменялась в широких пределах и достигала 98 мол. % [3].

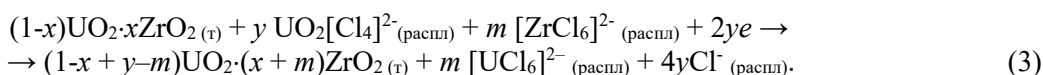
Механизм синтеза кристаллического осадка в системе $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ приведен в работе [2]. Он включает две реакции, которые одновременно протекают на катоде. Одна из них — реакция электрохимического восстановления ионов UO_2^{2+} до кристаллического диоксида урана. Другая — химическая реакция обмена. При включении тока первой на инертном катоде появляется индивидуальная фаза UO_2 по электрохимической реакции:



Образовавшиеся кристаллы диоксида урана взаимодействуют с ионами циркония, которые присутствуют в расплавленном электролите, с образованием кристаллического твердого раствора системы $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ по химической реакции:



Последующая кристаллизация UO_2 до окончания электролиза будет происходить на поверхности твердого раствора, состав которого может меняться. Диоксид урана выделяется уже не в виде индивидуальной фазы — он входит с деполяризацией в кристаллическую решетку твердого раствора. Ионы циркония взаимодействуют уже с диоксидом урана, который является составной частью поверхностного слоя бинарной оксидной системы $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$. Процесс кристаллизации ее происходит теперь в соответствии с выражением:



Представленный механизм позволяет связать состав катодного осадка с составом солевой фазы и условиями электролиза.

Целью настоящей работы является получение аналитического выражения для расчета состава катодного осадка $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ при одновременном протекании на электроде электрохимической и химической реакций.

Результаты

Содержание диоксида циркония $b(\text{ZrO}_2)$ в кристаллическом твердом растворе $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ можно рассчитать по уравнению (4):

$$b(\text{ZrO}_2) = \frac{v(\text{ZrO}_2)}{v(\text{UO}_2) + v(\text{ZrO}_2)} * 100 \%, \text{ мол. \%} \quad (4)$$

здесь v — количество вещества.

Цирконий попадает в твердый раствор по химической реакции. Массу и количество вещества циркония и, соответственно, количество вещества диоксида циркония можно определить, зная время электролиза τ , с помощью закона Фика по формуле:

$$v(\text{ZrO}_2) = v(\text{Zr}) = \frac{m(\text{Zr})}{M(\text{Zr})} = \frac{D(\text{Zr}_{(л)}) * c(\text{Zr}_{(л)}) * S * \tau}{M(\text{Zr}) * \delta}, \text{ мол.}, \quad (5)$$

где m и M — масса и молярная масса; D , c , S и δ — коэффициент диффузии ионов, их концентрация в расплавленной солевой фазе, г/см^3 , площадь поверхности электрода и толщина диффузионного слоя расплава соответственно. Концентрация ионов c связана с массовой концентрацией ω % соотношением:

$$c = \frac{m(\text{Zr})}{V(\text{распл})} = \frac{m(\text{Zr})}{P(\text{распл})} * d(\text{распл}) = \frac{\omega\%(\text{Zr}_{(л)}) * d(\text{распл})}{100\%}, \text{ г/см}^3, \quad (6)$$

где V , d и P — объем, плотность и масса расплавленного электролита соответственно.

Подставляя уравнение (6) в формулу (5), получаем выражение (7) для расчета количества вещества диоксида циркония в кристаллическом катодном осадке $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$:

$$v(\text{ZrO}_2) = v(\text{Zr}) = \frac{D(\text{Zr}_{(л)}) * \omega\%(\text{Zr}_{(л)}) * d * S * \tau}{100\% * \delta}, \text{ мол.} \quad (7)$$

Знаменатель уравнения (4) является суммой количеств веществ диоксидов урана и циркония в твердом растворе $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$. С учетом уравнения (2) она равна исходному количеству вещества

диоксида урана, который появляется на катоде по электрохимической реакции (1). Его можно рассчитать с привлечением уравнения Фарадея по формуле:

$$v(UO_2) + v(ZrO_2) = v(UO_2)_{исходн} = \frac{m(UO_2)}{M(UO_2)} = \frac{I * \tau * \eta(UO_2)}{53,6}, \text{ мол.} \quad (8)$$

где I , τ , η и $[M(UO_2) / 2 * 26,8]$ — сила тока, время электролиза, выход по току диоксида урана и его электрохимический эквивалент соответственно.

В итоге получаем следующее выражение:

$$b(ZrO_2) = \frac{53,6 * D \omega(\%) d(\text{распл}) S(\text{см}^2) \tau(c)}{100\% * \delta(\text{см}) * M(Zr) * I * \tau * \eta} * 100 \%, \text{ мол. \%}. \quad (9)$$

Адекватность уравнения оценили при сопоставлении экспериментальных и расчетных значений содержания ZrO_2 в катодных осадках UO_2-ZrO_2 и их зависимостей от условий процесса. Установлено качественное (а в некоторых случаях и количественное) совпадение формы зависимостей содержания ZrO_2 в твердой фазе от условий процесса.

Выводы

Получено аналитическое выражение для расчета состава катодного осадка UO_2-ZrO_2 при одновременном протекании на электроде электрохимической и химической реакций. Установлено качественное (а в некоторых случаях и количественное) совпадение формы зависимостей содержания ZrO_2 в твердой фазе от условий процесса.

Список источников

1. Кротов В. Е. Влияние состава расплава $NaCl-KCl-UO_2Cl_2-ZrCl_4-UCl_4$ на среднее содержание диоксидов урана и циркония в катодном осадке UO_2-ZrO_2 // Расплавы. 2011. Т. 2. С. 40–48.
2. Krotov V. Ye. Regularities of cathode deposit formation during simultaneous reduction and exchange reactions. The mechanism of UO_2-ZrO_2 cathode deposit Formation // *Electrochim. Acta*. 2014. Vol. 115. P. 28–30.
3. Krotov V. Ye., Filatov Ye. S. Regularities of cathode deposit formation during simultaneous reduction and exchange reactions. Influence of the electrolysis conditions on the concentration of components in the UO_2-ZrO_2 cathode deposit // *Electrochim. Acta*. 2014. Vol. 116. P. 484–489.
4. Krotov V., Filatov Ye. Anomalous influence of electrochemically inert $ZrCl_4$ on UO_2 current efficiency during electrolysis in $(NaCl-KCl)_{\text{equim}}-UO_2Cl_2-ZrCl_4$ melt // *Electrochim. Acta*. 2014. Vol. 145. P. 254–258.
5. Krotov V. Ye., Filatov Ye. S. Electrolytic Formation of Solid Crystalline UO_2-ThO_2 and $UO_2-ThO_2-ZrO_2$ Solutions from Salt Melts // *Electrochem. Society*. 2020. Vol. 167, Iss. 16. P. 162507.

References

1. Krotov V. Ye. Vliyanie sostava rasplava $NaCl-KCl-UO_2Cl_2-ZrCl_4-UCl_4$ na srednee sodержanie dioksidov urana i cirkoniya v katodnom osadke UO_2-ZrO_2 [Influence of the composition of the $NaCl-KCl-UO_2Cl_2-ZrCl_4-UCl_4$ melt on the average content of uranium and zirconium dioxides in the cathode deposit UO_2-ZrO_2]. *Rasplavy* [Melts], 2011, vol. 2, pp. 40–48. (In Russ.).
2. Krotov V. Ye. Regularities of cathode deposit formation during simultaneous reduction and exchange reactions. The mechanism of UO_2-ZrO_2 cathode deposit Formation. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 115, pp. 28–30.
3. Krotov V. Ye., Filatov Ye. S. Regularities of cathode deposit formation during simultaneous reduction and exchange reactions. Influence of the electrolysis conditions on the concentration of components in the UO_2-ZrO_2 cathode deposit. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 116, pp. 484–489.
4. Krotov V., Filatov Ye. Anomalous influence of electrochemically inert $ZrCl_4$ on UO_2 current efficiency during electrolysis in $(NaCl-KCl)_{\text{equim}}-UO_2Cl_2-ZrCl_4$ melt. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 145, pp. 254–258.
5. Krotov V. Ye., Filatov Ye. S. Electrolytic Formation of Solid Crystalline UO_2-ThO_2 and $UO_2-ThO_2-ZrO_2$ Solutions from Salt Melts. *Electrochem. Society*, 2020, vol. 167, no. 16, pp. 162507.

Информация об авторах

В. Е. Кротов — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;
Ю. П. Зайков — доктор химических наук, научный руководитель ИВТЭ, профессор.

Information about the authors

V. E. Krotov — PhD (Chemistry), Leading Researcher;
Yu. P. Zaikov — Dr. Sc. (Chemistry), Scientific Supervisor of IHTe, Professor.

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 669.293:621.762.242:539.217.1
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.026

КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКИЕ ПОРОШКИ НИОБИЯ

Вениамин Моисеевич Орлов¹, Михаил Валентинович Крыжанов²

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

¹*v.orlov@ksc.ru*

²*m.kryzhanov@ksc.ru*

Аннотация

Исследовано восстановление соединений ниобия Nb_2O_5 и $Mg_4Nb_2O_9$ парами кальция в интервале температуры 750–850 °С. Установлены особенности пористой структуры полученных порошков ниобия и показано влияние крупности частиц используемого прекурсора на полноту восстановления, которая возрастает с уменьшением среднего размера частиц ниобата магния.

Ключевые слова:

ниобий, порошок, пористость, удельная поверхность, кальциетермическое восстановление, пентаоксид, ниобат, размер частиц

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-2022-0017.

Для цитирования:

Орлов В. М., Крыжанов М. В. Кальциетермические порошки тантала и ниобия // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 140–144. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.026

Original article

CALCIOTHERMIC NIOBIUM POWDERS

Veniamin M. Orlov¹, Mikhail V. Kryzhanov²

^{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*v.orlov@ksc.ru*

²*m.kryzhanov@ksc.ru*

Abstract

The reduction of niobium compounds Nb_2O_5 and $Mg_4Nb_2O_9$ by calcium vapor in the temperature range of 750–850 °C has been studied. The features of the porous structure of the obtained niobium powders are established, and the effect of the $Mg_4Nb_2O_9$ particle size on the completeness of reduction, which increases with a decrease in the average particle size of magnesium niobate, is shown.

Keywords:

niobium, powder, porosity, specific surface area, calciothermic reduction, pentoxide, niobate, particle size

Acknowledgments:

the article was prepared 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 0040-2019-0016.

For citation:

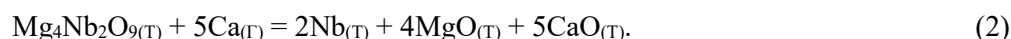
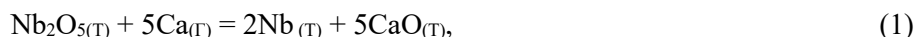
Orlov V. M., Kryzhanov M. V. Calciothermic niobium powders // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 140–144. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.026

Введение

Потребность в порошках ниобия с большой удельной поверхностью обусловлена их применением для изготовления анодов высокоёмких конденсаторов, используемых в качестве альтернативы танталовым конденсаторам в ряде устройств бытового назначения. В качестве одного из вариантов для получения таких порошков рассматривается восстановление пентаоксида парами магния [1–3]. Ранее показано, что использование в качестве прекурсора для восстановления парами магния ниобата $Mg_4Nb_2O_9$ позволяет в несколько раз увеличить удельную поверхность порошков ниобия [4, 5], при этом удельная поверхность определяется мезопористой структурой их частиц [6]. Мезопористые порошки ниобия также являются перспективным прекурсором для синтеза его нитрида и оксинитрида с большой удельной поверхностью [7].

Наряду с магнием возможно использование в качестве восстановителя для оксидных соединений кальция или его паров. В работах [8–10] восстанавливали пентаоксид ниобия жидким кальцием в расплаве CaCl_2 в ниобиевом тигле в атмосфере аргона при температуре 880–950 °С в течение 0,28–20 ч [8–10]. Полученные порошки состояли из первичных частиц размером менее 1 мкм сферической формы, соединённых в кораллоподобные частицы. Удельная поверхность порошков $1,5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$; содержание кислорода и кальция соответственно 0,8 ($5,5 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-2}$) и 0,16 мас. % [9]. При восстановлении реагентов, загруженных послойно различным образом, частицы порошков имели кораллоподобную или разветвлённую (branch) структуру [10], содержание кислорода в них составило 0,5–1,1 мас. %.

В данной работе исследованы характеристики порошков, полученных восстановлением пентаоксида ниобия и ниобата $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ парами кальция в соответствии с реакциями:



Материалы и методы

Исходными материалами для восстановления служили порошки Nb_2O_5 производства ОАО «Соликамский магниевый завод» с удельной поверхностью $2,6 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, ниобата $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ с удельной поверхностью $0,5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, синтезированного методом твердофазного спекания при 1300 °С, а также ниобата, дополнительно измельченного в шаровой мельнице до удельной поверхности $11 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Рассчитанный по величине удельной поверхности средний размер частиц Nb_2O_5 и $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ составил 0,50, 2,8 и 0,13 мкм соответственно. В качестве восстановителя использовали переплавленную в слиток стружку кальция производства АО «Чепецкий механический завод» (ТУ 95 824-88).

Восстановление проводили в герметичной реторте-реакторе из нержавеющей стали с крышкой, снабжённой рубашкой водяного охлаждения и оборудованной патрубками подключения вакуумной системы и ввода термпары. Навеску исходного материала 2 (Nb_2O_5) или 3 ($\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$) г помещали в ниобиевый контейнер (высота загрузки примерно 1 мм), который располагали в стальном реакционном стакане над ёмкостью с кальцием. Процесс вели при 750–850 °С в течение 1–6 ч при остаточном давлении 10 Па и непрерывном вакуумировании. Схема экспериментальной установки, подробное описание методик восстановления, последующей обработки реакционной массы и анализа полученных порошков изложены в работе [11].

Результаты и их обсуждение

Изменение удельной поверхности полученных порошков (S) в зависимости от температуры восстановления и времени выдержки (t) приведено на рис. 1.

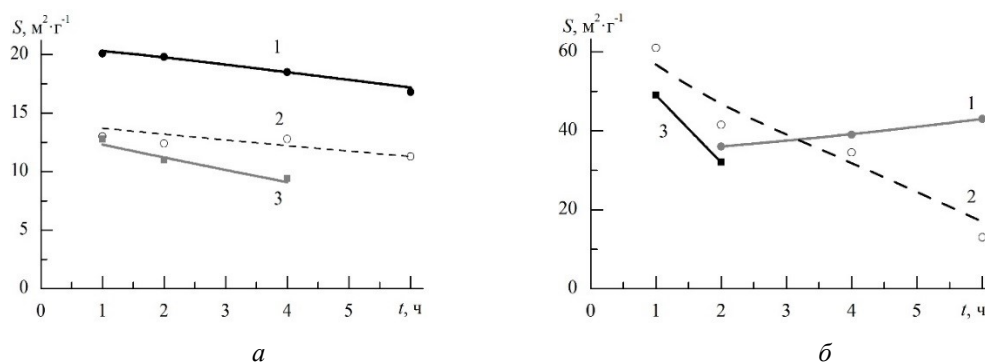


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности порошков ниобия от температуры и длительности выдержки: a — Nb_2O_5 ; b — $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ (размер частиц 2,8 мкм). Температура восстановления, °С: 1 — 750; 2 — 800; 3 — 850

Видно, что при восстановлении пентаоксида Nb существенное влияние на удельную поверхность порошка оказало увеличение температуры восстановления с 750 до 800 °С (см. рис. 1, a , зависимости 1, 2). Наблюдаемый эффект, главным образом, является следствием ускорения диффузионных процессов с ростом температуры, а не локальным перегревом в зоне реакции. Это подтверждается тем, что

при восстановлении пентаоксида ниобия магнием в интервале температуры 600–680 °С при аналогичном давлении паров, позволяющем свести к минимуму влияние локального перегрева и диффузионных процессов, удельная поверхность полученного порошка достигала 80 м²·г⁻¹ [12]. Длительность выдержки существенное влияние на удельную поверхность порошков оказала лишь при температуре 850 °С; в данном случае с увеличением выдержки с 1 до 4 ч удельная поверхность уменьшилась примерно на 28 % (см. рис. 1, а, зависимость 3).

При восстановлении ниобата магния аномальный рост удельной поверхности при температуре 750 °С (см. рис. 1, б, зависимость 1) с увеличением длительности выдержки объясняется тем, что при выдержке в течение 2 и 4 ч оно было неполным. В порошке присутствовал оксид NbO. О росте степени восстановления можно судить также по изменению объёма пор в порошке с 0,051 до 0,073 см³·г⁻¹ с увеличением длительности выдержки от 1 до 6 ч. Использование в качестве прекурсора ниобата с размерами частиц 0,13 мкм позволило сократить время, необходимое для полного восстановления, до 1 ч.

Изотермы адсорбции — десорбции кальциетермических порошков соответствуют типу IV по классификации IUPAC, характерному для мезопористых веществ, которые представляют собой неупорядоченные агрегаты пластинчатых частиц, образующих поры щелевидной формы. Зависимости суммарной поверхности пор (S_n) от их среднего диаметра (d_n) приведены на рис. 2.

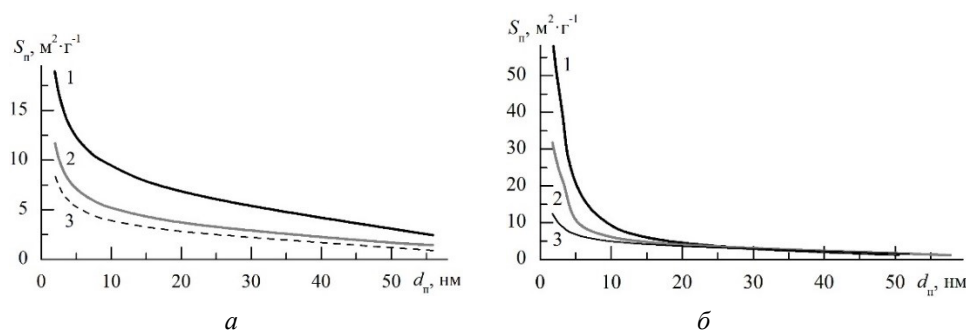


Рис. 2. Зависимость суммарной поверхности пор от их среднего диаметра для порошков, полученных восстановлением: а — Nb₂O₅, б — Mg₄Nb₂O₉ (размер частиц 2,8 мкм). Удельная поверхность, м²·г⁻¹: а: 1 — 20; 2 — 13; 3 — 9,4; б: 1 — 61; 2 — 32; 3 — 13

Видно, что, как и у магнетермических порошков ниобия, общая поверхность порошков определяется поверхностью пор. При этом в удельную поверхность порошков, полученных восстановлением пентаоксида, существенный вклад вносят поры размером более 10 нм, а у порошков, полученных восстановлением ниобата, вклад таких пор незначителен.

Распределение пор по размерам у порошков с разной удельной поверхностью приведено на рис. 3. Обращает на себя внимание существенное отличие в распределении пор по размерам в порошках из пентаоксида и ниобата. Видно, что уменьшение удельной поверхности порошков из Mg₂Nb₂O₉ обусловлено увеличением доли пор с размерами более 10 нм, при этом распределение пор в порошке, полученном восстановлении при 800 °С с выдержкой 6 ч (см. рис. 3, б, кривая 4), становится таким же, как в порошках, полученных восстановлением пентаоксида (см. рис. 3, а).

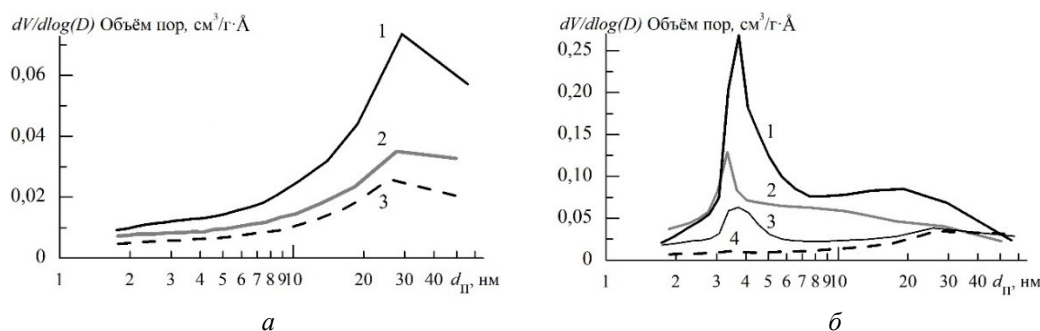


Рис. 3. Распределение пор по размерам в порошках ниобия, полученных восстановлением Nb₂O₅ (а) и Mg₄Nb₂O₉ (б) (размер частиц 2,8 мкм) парами магния (1) и кальция (2–4). Удельная поверхность, м²·г⁻¹: а: 1 — 20; 2 — 13; 3 — 9,4; б: 1 — 73; 2 — 61; 3 — 32; 4 — 13

Сравнение характеристик порошков ниобия, полученных восстановлением $Mg_4Nb_2O_9$ с размерами частиц 2,8 мкм и 0,13 мкм, показало, что при отличии в величине удельной поверхности всего на 14 % средний размер пор отличается практически в 2 раза. Зависимости объёма (V_p) и удельной поверхности пор от их среднего диаметра приведены на рис. 4.

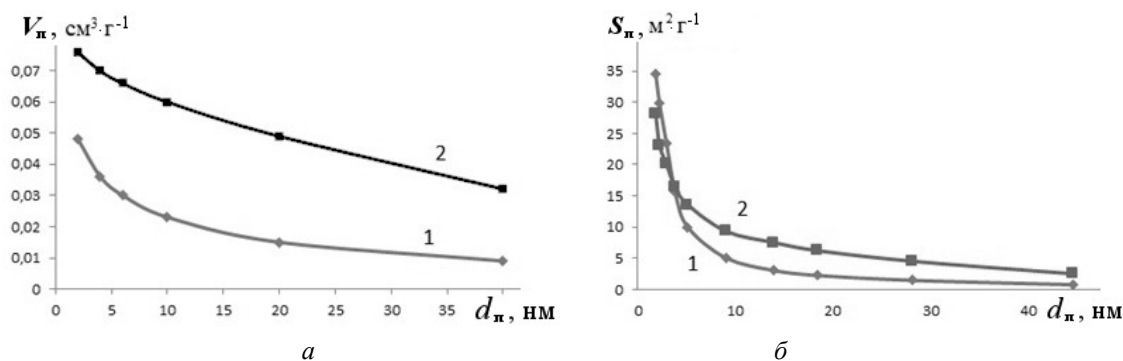


Рис. 4. Зависимость объёма (а) и удельной поверхности пор (б) от их среднего диаметра в порошках, полученных восстановлением $Mg_4Nb_2O_9$ с размером частиц 2,8 (1) и 0,13 мкм (2)

Выводы

Выполненное исследование показало, что меньшее, по сравнению с магнием, давление паров кальция в исследованном интервале температуры 750–850 °С приводит к изменению пористой структуры порошков ниобия в сторону снижения доли объёма пор менее 5 нм, по сравнению с магниетермическими порошками. В результате максимальная удельная поверхность порошка ниобия, полученного с использованием в качестве прекурсора ниобата $Mg_4Nb_2O_9$, в 2,5 раза меньше, чем при восстановлении парами магния при такой же температуре.

Показано, что, несмотря на снижение температуры и сокращение времени выдержки, необходимых для полного восстановления ниобата $Mg_4Nb_2O_9$ при уменьшении среднего размера частиц с 2,8 до 0,13 мкм, полученный порошок ниобия характеризуется увеличенным размером пор. Это может быть использовано для получения мезопористых порошков с пористой структурой, наиболее благоприятной при разработке функциональных материалов на их основе.

Список источников

1. Pat. 6171363 US Int. Cl. B22F 009/22 (2006/01). Method for producing tantalum/niobium metal powders by the reduction of their oxides with gaseous magnesium / Shekhter L. N., Tripp T. B., Lanin L. L.; H.C. Stark GMBH. № 09073488; appl. 06.05.1998; publ. 01.09.2001.
2. Okabe T. H., Iwata S., Imagunba M., Mitsuda Y., Maeda M. Production of Niobium Powder by Preform Reduction Process Using Various Fluxes and Alloy Reductant // ISIJ International. 2004. Vol. 44, № 2. P. 285–293.
3. Kumar T. S., Kumar R., Rao L., Prakash T. L. Preparation of Niobium Metal Powder by Two-Stage Magnesium Vapor Reduction of Niobium Pentoxide // Journal of Metallurgy. 2013. Vol. 2013. ID 629341. 6 p.
4. Орлов В. М., Крыжанов М. В., Калинин В. Т. Восстановление оксидных соединений ниобия парами магния // ДАН. 2015. Т. 465, № 2. С. 182–185.
5. Орлов В. М., Крыжанов М. В. Влияние состава прекурсора и условий восстановления на характеристики магниетермических порошков ниобия // Металлы. 2016. № 4. С. 20–26.
6. Орлов В. М., Крыжанов М. В., Князева А. И., Осауленко Р. Н. Порошки ниобия с мезопористой структурой // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54, № 5. С. 444–449.
7. Орлов В. М., Осауленко Р. Н. Свойства нитридов, полученных аммонолизом магниетермических порошков ниобия // Неорганические материалы. 2018. Т. 54, № 7. С. 675–680.
8. Baba M., Ono Y., Suzuki R. O. Tantalum and niobium powder preparation from their oxides by calciothermic reduction in the molten $CaCl_2$ // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2005. Vol. 66, № 2–4. P. 466–470.
9. Baba M., Kikuchi T., Suzuki R. O. Niobium powder synthesized by calciothermic reduction of niobium hydroxide for use in capacitors // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2015. Vol. 78. P. 101–109.
10. Suzuki N., Suzuki R. O., Natsui Sh., Kikuchi T. Branched morphology of Nb powder particles fabricated by calciothermic reduction in $CaCl_2$ melt // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2017. Vol. 110. P. 58–63.
11. Орлов В. М., Крыжанов М. В. Получение нанопорошков тантала магниетермическим восстановлением танталатов // Металлы. 2015. № 4. С. 93–97.
12. Орлов В. М., Киселев Е. Н. Восстановление оксидных соединений ниобия парами магния в интервале 540–680 °С // Неорганические материалы. 2022. Т. 58, № 12. С. 829–835.

References

1. Pat. 6171363 US Int. Cl. B22F 009/22 (2006/01). Method for producing tantalum/niobium metal powders by the reduction of their oxides with gaseous magnesium / Shekhter L. N., Tripp T. B., Lanin L. L.; H. C. Stark GMBH. No. 09073488; appl. 06.05.1998; publ. 01.09.2001.
2. Okabe T. H., Iwata S., Imagunba M., Mitsuda Y., Maeda M. Production of Niobium Powder by Preform Reduction Process Using Various Fluxes and Alloy Reductant. *ISIJ International*, 2004, vol. 44, no. 2, pp. 285–293.
3. Kumar T. S., Kumar R., Rao L., Prakash T. L. Preparation of Niobium Metal Powder by Two-Stage Magnesium Vapor Reduction of Niobium Pentoxide. *Journal of Metallurgy*, 2013, vol. 2013, ID 629341, 6 p.
4. Orlov V. M., Kryzhanov M. V., Kalinnikov V. T. Magnesium Vapor Reduction of Niobium Oxide Compounds. *Doklady Chemistry*, 2015, vol. 465, Part 1, pp. 257–260.
5. Orlov V. M., Kryzhanov M. V. Influence of the Precursor Composition and the Reduction Conditions on the Characteristics of Magnesium-Thermic Niobium Powders. *Russian Metallurgy (Metally)*, vol. 2016, no. 7, pp. 596–601.
6. Orlov V. M., Kryzhanov M. V., Knyazeva A. I., Osaulenko R. N. Niobium Powders of Mesoporous Structure. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2018, vol. 54, no. 5, pp. 782–787.
7. Orlov V. M., Osaulenko R. N. Properties of Nitrides Prepared by the Ammonolysis of Magnesiothermic Niobium Powders. *Inorganic Materials*, 2018, vol. 54, no. 7, pp. 639–644.
8. Baba M., Ono Y., Suzuki R. O. Tantalum and niobium powder preparation from their oxides by calciothermic reduction in the molten CaCl₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2005, vol. 66, no. 2–4, pp. 466–470.
9. Baba M., Kikuchi T., Suzuki R. O. Niobium powder synthesized by calciothermic reduction of niobium hydroxide for use in capacitors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2015, vol. 78, pp. 101–109.
10. Suzuki N., Suzuki R. O., Natsui Sh., Kikuchi T. Branched morphology of Nb powder particles fabricated by calciothermic reduction in CaCl₂ melt. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2017, vol. 110, pp. 58–63.
11. Orlov V. M., Kryzhanov M. V. Production of Tantalum Powders by the Magnesium Reduction of Tantalates. *Russian Metallurgy (Metally)*, vol. 2015, no. 7, pp. 590–593.
12. Orlov V. M., Kiselev E. N. Magnesium Vapor Reduction of Niobium Oxide Compounds in the Range 540–680 °C. *Inorganic Materials*, 2022, vol. 58, no. 12, pp. 1266–1273.

Информация об авторах

М. В. Крыжанов — кандидат технических наук, научный сотрудник;
В. М. Орлов — доктор технических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

M. V. Kryzhanov — PhD (Engineering), Researcher;
V. M. Orlov — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher.

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 666.266.62 + 662.613.136
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.027

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЮТЕЦИЙ/ИТТРИЙ-АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МИКРОСФЕР НА ОСНОВЕ ЦЕНОСФЕР В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРОВ ИСТОЧНИКОВ РАДИАЦИОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ БРАХИТЕРАПИИ

**Екатерина Анатольевна Кутихина¹, Ольга Васильевна Буйко²,
Татьяна Александровна Верещагина³, Александр Георгиевич Аншиц⁴**

^{1, 3, 4}*Институт химии и химической технологии, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», Красноярск, Россия*

^{2, 4}*Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия*

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

²*vereschagina.ta@icct.krasn.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4538-8902>*

³*bujko86@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-4671-4909>*

⁴*anshits@icct.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5259-0319>*

Аннотация

Полые алюмосиликатные микросферы (ценосферы) стабилизированного состава (стеклофаза > 90 мас. %), выделенные из летучих зол от сжигания угля, были использованы для получения лютеций/иттрий-алюмосиликатных микросфер в качестве прекурсоров микросферических источников β -излучения на основе Lu-177 и/или Y-90, применяемых для селективной радиационной терапии опухолей. Получены цеолитизированные микросферы, содержащие фазу цеолита NaP1 (GIS) и исследованы его сорбционные свойства в отношении $\text{Lu}^{3+}/\text{Y}^{3+}$. В результате быстрого цикла нагрева — охлаждения при 1200 °С в движущемся слое происходит аморфизация цеолитного компонента без формирования кристаллической фазы лютеция/иттрия с сохранением сферической формы прекурсора.

Ключевые слова:

брахитерапия, ценосферы, цеолиты, лютеций-176, иттрий-89, микросферические источники радиации

Благодарности:

исследование выполнено с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» для проведения РЭМ-ЭДС и Сибирского федерального университета для проведения СТА и АЭС. Исследование выполнено за счёт финансовых средств Российского научного фонда (проект № 22-23-20093), Красноярского краевого фонда науки.

Для цитирования:

Получение лютеций/иттрий-алюмосиликатных микросфер на основе ценосфер в качестве прекурсоров источников радиационного излучения для брахитерапии / Е. А. Кутихина [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 145–149. doi: 10.37614/2949-1215.2023.14.2.027

Original article

PREPARATION OF CENOSPHERE-DERIVED LUTETIUM/YTTRIUM-ALUMINOSILICATE MICROSPHERES AS PRECURSORS OF RADIATION SOURCES FOR BRACHYTHERAPY

Ekaterina A. Kutikhina¹, Olga V. Buyko², Tatiana A. Vereshchagina³, Alexander G. Anshits⁴

^{1, 3, 4}*Institute of Chemistry and Chemical Technology, Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch of Russian Academy of Sciences”, Krasnoyarsk, Russia*

^{2, 4}*Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia*

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

²*vereschagina.ta@icct.krasn.ru, <http://orcid.org/0000-0003-4538-8902>*

³*bujko86@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0003-4671-4909>*

⁴*anshits@icct.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5259-0319>*

Abstract

Coal fly ash hollow aluminosilicate microspheres (cenospheres) of stabilized composition (glass phase > 90 wt. %) were used to fabricate lutetium/yttrium-aluminosilicate microspheres as precursors of Lu-177 and Y-90 bearing β -irradiation sources applied for the selective radiation therapy of tumors. The zeolitized microspheres containing the zeolite phase NaP1 (GIS) were synthesized and their sorption properties with respect to $\text{Lu}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ were studied. The fast heating–cooling cycle at 1200 °C in a moving bed resulted in amorphization of the zeolite component without the formation of the lutecium/yttrium crystal phase preserving the precursor spherical form.

Keywords:

brachytherapy, cenospheres, zeolites, lutecium-176, yttrium-89, microsphere radiation sources

Acknowledgments:

the study was prepared with the equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use FRC KSC SB RAS for SEM-EDS and the Siberian Federal University for STA and NPP. The study was funded by the Russian Science Foundation (project No. 22-23-20093) and by the Krasnoyarsk Regional Science Foundation.

For citation:

Preparation of cenosphere-derived lutetium/yttrium-aluminosilicate microspheres as precursors of radiation sources for brachytherapy / E. A. Kutikhina [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 145–149. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.027

Введение

Микросферы, содержащие в своем составе β -излучающие радиоизотопы (Y-90, Lu-177, Ho-166 и др.), находят применение для селективной внутритканевой терапии злокачественных опухолей (брахитерапии) путём их радиоэмболизации, осуществляемой при введении радиоактивных микросфер в артерию, ведущую к опухоли [1]. Одним из коммерчески доступных препаратов такого типа являются стеклянные иттрий-алюмосиликатные микросферы TheraSpheres™ (Nordion, Canada), содержащие радиоизотоп Y-90 ($T_{1/2} = 64,1$ ч) [2]. Среди других радиоизотопов к перспективным относят Lu-177 ($T_{1/2} = 6,7$ сут) [3].

Получение β -излучающих стеклянных микросфер основано на включении в стекло стабильного предшественника целевого радиоизотопа (Y-89, Lu-176) на стадии приготовления стекла с последующими стадиями сфероидизации в плазме частиц измельченного стекла и нейтронной активации микросфер в ядерном реакторе с образованием β -излучателей (Y-90, Lu-177) [1]. Данный способ обеспечивает прочное связывание радионуклида в стеклянной матрице при его содержании до 17 мол. %. В России аналогом коммерческого препарата TheraSpheres™ являются иттрий-алюмосиликатные микросферы компании ООО «Бегит», разработанные в РХТУ им. Д. И. Менделеева [4]. Вместе с тем, методы получения микросферических прекурсоров радиоактивных стеклянных микросфер основаны на использовании высокотемпературных энергоёмких процедур, что делает актуальным поиск энергоресурсоэффективных методов, которые могли бы снизить стоимость терапевтической дозы микросферического препарата и тем самым сделать более доступным данный вид радиационной терапии в России.

В качестве такого альтернативного подхода к получению алюмосиликатных микросфер с внедренными редкоземельными металлами может рассматриваться использование полых стеклокристаллических алюмосиликатных микросфер из летучих зол от сжигания угля, известных как ценосферы [5]. Это предположение основано на экспериментально подтвержденной возможности получения узких фракций ценосфер стабилизированного состава и микросферических функциональных материалов на их основе для различных высокотехнологичных областей, в том числе в качестве сорбентов для иммобилизации в минералоподобной форме катионов Cs (I), Sr(II) и лантаноидов (III) [6].

Цель работы — продемонстрировать возможность получения микросферических стеклокомпозитных материалов на основе алюмосиликатной стекломатрицы с включениями малорастворимых форм стабильного изотопа Lu-176 и иттрия-89 (как имитатора и прекурсора радиоизотопов Lu-177 и Y-90) с использованием узких фракций ценосфер летучих зол от сжигания каменного угля (далее — $(\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$).

Экспериментальная часть

Методология капсулирования Y-89/Lu-176 в алюмосиликатной матрице ценосфер включала (1) формирование сорбционно-активного покрытия на поверхности глобул ценосфер путём превращения алюмосиликатной стеклофазы (далее — $(\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$) в цеолитные структуры (Na-Z) с последующим (2) концентрированием $\text{Lu}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ в порах цеолитного компонента за счёт ионного обмена $3\text{Na-Z} + \text{Lu}^{3+}/\text{Y}^{3+} \leftrightarrow \text{Lu}^{3+}/\text{Y}^{3+}\text{-Z} + 3\text{Na}^+$ и (3) переводом сорбированных форм $\text{Lu}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ в малорастворимые формы в процессе фазового превращения при термическом воздействии.

Материалы. Для синтеза микросферических прекурсоров использовались две узкие фракции ценосфер, выделенные из концентрата ценосфер летучих зол от сжигания каменного угля Кузнецкого бассейна с использованием технологической схемы [7].

Макроэлементный и фазовый составы исходных фракций ценосфер приведён в таблице, микрофотографии глобул ценосфер показаны на рис. 1, *a* (образец 1) и рис. 1, *b* (образец 2).

Макроэлементный и фазовый состав (мас. %) исходных фракций ценосфер

Образец	Насыпная плотность, ρ , г/см ³	$D_{\text{ср.}}$, мкм	Кажущаяся толщина оболочки, мкм	Содержание макрокомпонентов			$(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$	Содержание кристаллических фаз			
				SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃		кварц	муллит	кальцит	стекло-фаза
1	0,38	170	6,9	67,6	21,0	3,2	3,1	3,4	0,8	0,5	95,4
2	0,37	80	3,6	63,0	35,0	1,7	1,8	н. о.	н. о.	н. о.	н. о.

Синтез цеолита. Синтез проводили в процессе гидротермальной обработки системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-(\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$ при температуре 100 °С и аутогенном давлении при отношении жидкое (ж) / твёрдое (т) = 5/1 (по объёму), полученной путём добавления микросфер (см. таблицу) к 100 мл раствора 1,5 М NaOH. Синтез проводили с перемешиванием в вертикальной плоскости с постоянной скоростью 30 об/мин. Время синтеза 72 ч. Для синтеза цеолита и последующей сорбции лютеция использовались микросферы со средним диаметром 170 мкм (см. таблицу, образец 1), для сорбции иттрия — микросферы с диаметром 80 мкм (см. таблицу, образец 2).

Методика экспериментов по сорбции. Сорбционное концентрирование $\text{Lu}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ проводили при комнатной температуре в равновесных условиях путём контактирования сорбента с раствором $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3/\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ с концентрацией 1000 мг/л. Сорбцию проводили в течение 24 ч при постоянном встряхивании с помощью лабораторного шейкера (ПЭ-4610, «Экросхим», Россия).

Термическая обработка. Термическую обработку микросфер, содержащих $\text{Lu}^{3+}/\text{Y}^{3+}$, проводили путём пропускания образца через вертикально установленную трубчатую печь при температуре 1200 °С (температура размягчения стекла ценосфер) и времени контакта с высокотемпературной зоной 3–5 с.

Определение скорости выщелачивания. На примере лютеция проводили выщелачивание из термообработанных микросфер в 0,9 %-м растворе NaCl в качестве имитатора крови согласно ГОСТ Р 52126–2003. При этом ориентировались на такой показатель, как допустимое значение скорости выщелачивания плутония, содержащегося в отвержденных высокоактивных отходах, которое не должно превышать $1 \cdot 10^{-7}$ г/см²·сут.

Методы исследования. Химический состав узких фракций ценосфер определяли согласно ГОСТ № 5382–2019. Состав и строение твердых продуктов охарактеризованы методами порошкового рентгенофазового анализа (РФА) («Дрон-3», Россия; PANalytical X'Pert PRO, Нидерланды), растровой (сканирующей) электронной микроскопии (РЭМ) (TM-4000, Hitachi, Япония) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), оптической микроскопии (ОМ) (ZEISS Axio Imager 2, Германия), синхронного термического анализа (СТА) (STA 449C Jupiter с блоком QMS, NETZSCH-GERATEBAU GMBH, Германия). Содержание лютеция/иттрия в фильтрах до и после сорбции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии на приборе iCap 6500 Duo (Thermo Scientific, США). В области концентраций ниже предела обнаружения методом АЭС фильтраты анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS XSeries II (Thermo Scientific, США).

Результаты и обсуждение

Согласно данным методов сканирующей электронной и оптической микроскопии, продукты гидротермального синтеза в основном сохраняют сферическую форму прекурсора и выглядят как полые микросферы с поликристаллическим покрытием (рис. 1, *c, d*). Цеолитное покрытие характеризуется сплошной плотной упаковкой столбчатых кристаллов, ориентированных перпендикулярно к поверхности, что позволяет ожидать равномерного распределения лютеция/иттрия в поверхностном слое цеолитизированных микросфер в результате ионного обмена $3\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Lu}^{3+}/\text{Y}^{3+}$.

Результаты измерения величины сорбции Lu^{3+} и Y^{3+} показали, что сорбционная ёмкость образцов составила порядка 40–116 мг/г.

По данным РЭМ (рис. 2), на поверхности микросфер после обработки при 1200 °С не наблюдается ярко выраженных локальных неоднородностей концентрации лютеция/иттрия в поверхностном постцеолитном слое (рис. 2, *a*). Для микросфер характерна гладкая поверхность без наростов и каверн при локальном содержании лютеция в поверхностном слое до 15 ат. %. По данным РФА, при таком режиме термообработки протекает аморфизация цеолитной фазы и индивидуальных фаз Lu/Y не образуется.

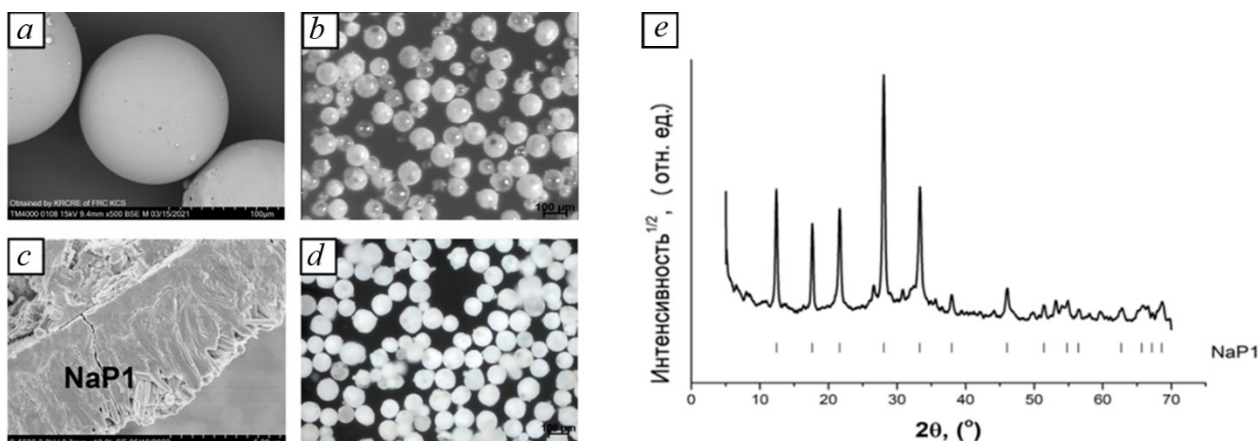


Рис. 1. РЭМ- и ОМ-снимки исходных ценосфер — образец 1 (a), образец 2 (b), сечение стенки цеолитизированных микросфер (c), цеолитизированные микросферы на основе ценосфер (образец 2) (d) и дифрактограмма продуктов цеолитизации ценосфер в системе $\text{NaOH-H}_2\text{O-(SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)_{\text{стекло}}$ (e)

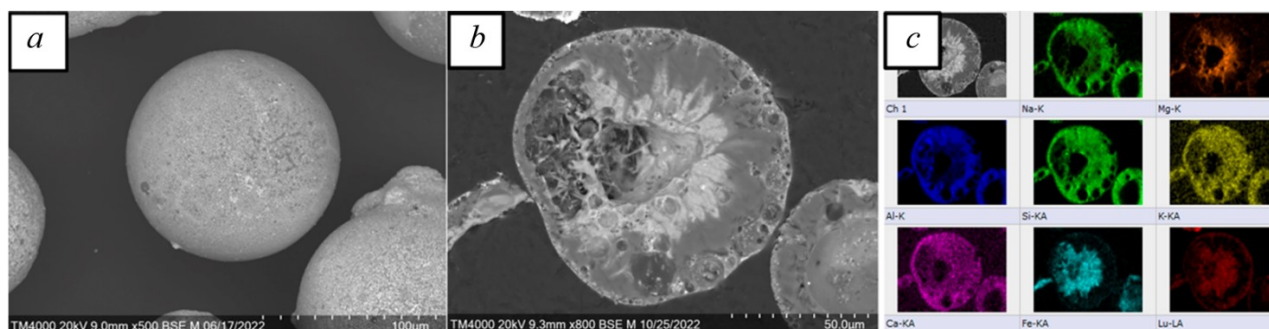


Рис. 2. РЭМ-снимки Lu-микросфер (a) и их полированных срезов (b) после термической обработки при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ прекурсора с сорбированным лютецием; карта распределения элементов по поверхности срезов (c)

Показано, что при быстром нагреве до $1200\text{ }^\circ\text{C}$ и быстром охлаждении увеличивается толщина оболочки глобул Lu-микросфер вплоть до полного заполнения внутреннего свободного объема (рис. 2, b) с сохранением размера микросфер, что, скорее всего, происходит за счёт увеличения объёма капсулированной в стекле газовой фазы в условиях размягчения стеклофазы. Лютеций локализован в приповерхностном слое по периметру оболочки и во внутреннем объёме глобулы и ассоциирован с железом (рис. 2, c).

Оценка растворимости различных форм лютеция в физиологическом растворе (0,9 % NaCl), имитирующем состав крови. На цеолитном прекурсоре, насыщенном лютецием и прокалённом при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$, было проведено выщелачивание в течение 14 сут в 0,9 %-м растворе NaCl, имитирующем состав крови. Испытания показали, что скорость выщелачивания лютеция на протяжении всего периода выщелачивания составляет порядка 10^{-8} – 10^{-9} г/см²-сут, что на один-два порядка ниже, чем допустимое значение скорости выщелачивания плутония, содержащегося в отвержденных высокоактивных отходах. Масса Lu^{3+} , перешедшего в раствор за 14 сут, не превысила 240 мкг.

Выводы

В результате реализации методологии, включающей формирование микропористого цеолитного покрытия на глобулах ценосфер, сорбции $\text{Lu}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ в структуре цеолитного компонента с последующей термической обработкой были получены Lu/Y-алюмосиликатные стеклокомпозитные микросферы с локальным содержанием в оболочке 10–16 ат. % Lu/Y. Кратковременная термическая обработка цеолитизированных микросфер вблизи температуры размягчения стеклокристаллического материала ($1200\text{ }^\circ\text{C}$) с быстрым охлаждением ведёт к капсулированию сорбированного $\text{Lu}^{3+}/\text{Y}^{3+}$ в приповерхностном

слое оболочки микросфер и внутренним объёме в аморфной форме и способствует повышению механической прочности микросфер за счёт увеличения толщины оболочки. Полученные микросферы проявляют в физиологическом растворе высокую химическую устойчивость ($R_n = 10^{-8} - 10^{-9}$ г/см²·сут).

Список источников

1. Focus on Biotechnology / Physics and Chemistry Basis of Biotechnology // Cuyper M., BulteKluwer J. W. M. Academic Publishers, 2000. 333 p.
2. Townsend A., Price T., Karapetis C. Selective internal radiation therapy for liver metastases from colorectal cancer // *Cochrane Database Syst. Rev.* 2009. № 4.
3. Dash A., Pillai M. R. A., Knapp F. F. Production of ¹⁷⁷Lu for Targeted Radionuclide Therapy: Available Options // *Nucl Med Mol Imaging*. 2015. V. 49. P. 85–107.
4. Пат. RU 2 505 492 C1 Российская Федерация, МПК С 03 В 19/10. Способ получения микрошариков из иттрий-алюмосиликатного стекла для радиотерапии [Текст] / В. Н. Сигаев [и др.]; заявитель и патентообладатель Сигаев, В. Н. № 2012124513/03; заявл. 14.06.2012; опубл. 27.01.2014, Бюл. № 3. 7 с.
5. Blissett R. S., Rowson N. A. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash // *Fuel*. 2012. Vol. 97. P. 1–23.
6. Vereshchagina T. A., Anshits N. N., Sharonova O. M., Vasil'eva N. G., Vereshchagin S. N., Shishkina N. N., Fomenko E. V., Anshits A. G. Polyfunctional microspherical materials for long-term disposal of liquid radioactive wastes // *Glass Physics and Chemistry*. 2008. Vol. 34. P. 547–558.
7. Vereshchagina T. A. Vereshchagin S. N. Shishkina N. N. Solovyov L. A. Vasilieva N. G., Anshits A. G. Microsphere zeolite materials derived from coal fly ash cenospheres as precursors to mineral like aluminosilicate hosts for ^{135,137}Cs and ⁹⁰Sr // *J. Nucl. Mater.* 2013. Vol. 437. P. 11–18.

References

1. Focus on Biotechnology / Physics and Chemistry Basis of Biotechnology, Cuyper M., BulteKluwer J. W. M. Academic Publishers, 2000, 333 p.
2. Townsend A., Price T., Karapetis C. Selective internal radiation therapy for liver metastases from colorectal cancer. *Cochrane Database Syst. Rev.*, 2009, no 4.
3. Dash A., Pillai M. R. A., Knapp F. F. Production of ¹⁷⁷Lu for Targeted Radionuclide Therapy: Available Options. *Nucl Med Mol Imaging*, 2015, vol. 49, pp. 85–107.
4. Pat. RU 2 505 492 C1 Rossijskaja Federacija [Russian Federation], МПК С 03 В 19/10. *Sposob poluchenija mikrosharikov iz ittrij-aljumosilikatnogo stekla dlja radioterapii* [Method for producing microballoons from yttrium-aluminum-silicate glass for radiotherapy]. Sigaev V. N., Atroshhenko G. N., Savinkov V. I. Sarkisov P. D.; zajavitel' i patentoobladatel' [applicant and patentee] Sigaev, V. N. No 2012124513/03; appl. 14.06.2012; publ. 27.01.2014, Bull, no 3, 7 p. (In Russ.).
5. Blissett R. S., Rowson N. A. A review of the multi-component utilisation of coal fly ash. *Fuel*, 2012, Vol. 97, pp. 1–23.
6. Vereshchagina T. A., Anshits N. N., Sharonova O. M., Vasil'eva N. G., Vereshchagin S. N., Shishkina N. N., Fomenko E. V., Anshits A. G. Polyfunctional microspherical materials for long-term disposal of liquid radioactive wastes. *Glass Phys. Chem.*, 2008, vol. 34, pp. 547–558.
7. Vereshchagina T. A. Vereshchagin S. N. Shishkina N. N. Solovyov L. A. Vasilieva N. G., Anshits A. G. Microsphere zeolite materials derived from coal fly ash cenospheres as precursors to mineral like aluminosilicate hosts for ^{135,137}Cs and ⁹⁰Sr. *J. Nucl. Mater.*, 2013, Vol. 437, pp. 11–18.

Информация об авторах

Е. А. Кутихина — кандидат химических наук, научный сотрудник;
О. В. Буйко — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
Т. А. Верещагина — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник;
А. Г. Аншиц — доктор химических наук, заведующий лабораторией.

Information about the authors

E. A. Kutikhina — PhD (Chemistry), Researcher;
O. V. Buyko — PhD (Chemistry), Senior Researcher;
T. A. Vereshchagina — Dr. Sc. (Chemistry), Leading Researcher;
A. G. Anshits — Dr. Sci. (Chemistry), Professor.

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 541.1 + 669.21/.23 + 669.849
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.028

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ АЛКОКСИДОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

**Константин Олегович Лясников¹, Оксана Витальевна Чернышова²,
Владислав Владимирович Рябов³**

^{1, 2, 3}Российский технологический университет, Московский институт радиотехники, электроники
и автоматики, Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

¹lists77746@gmail.com

²oxcher@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0543-7474>

³vladpro23445@gmail.com

Аннотация

Работа посвящена электрохимическому синтезу биметаллического гафний-никелевого алкоксида, исследованию влияния состава электролита на параметры процесса, дана характеристика полученных соединений.

Ключевые слова:

алкоксиды, алкоксотехнология, тугоплавкие металлы, электрохимический синтез

Для цитирования:

Лясников К. О., Чернышова О. В., Рябов В. В. Электрохимический синтез гетерометаллических алкоксидов на основе никеля // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 150–153. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.028

Original article

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF NICKEL-BASED HETEROMETALLIC ALKOXIDES

Konstantin O. Lyasnikov¹, Oxana V. Chernyshova², Vladislav V. Ryabov³

^{1, 2, 3}RTU MIREA, Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow, Russia

¹lists77746@gmail.com

²oxcher@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0543-7474>

³vladpro23445@gmail.com

Abstract

The article deals with synthesis of bimetallic hafnium-nickel alcoxide, influence of the electrolyte composition on the process parameters, as well as study of substances obtained during the experiment.

Keywords:

alcoxides, alcoxotechnology, refractory metals, electrochemical synthesis

For citation:

Lyasnikov K. O., Chernyshova O. V., Ryabov V. V. Electrochemical synthesis of nickel-based heterometallic alcoxides // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 150–153. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.028

Введение

Алкоксиды — это соединения с общей формулой $M_xO_y(O-R)_z$. Алкоксосокомплексы металлов могут применяться в качестве прекурсоров в технологии функциональных материалов, защитных покрытий, каталитических систем. В частности, биметаллические и триметаллические алкоксиды применяют как предшественники для получения сплавов с высоким содержанием тугоплавких металлов, которые могут использоваться в качестве лигатур для выплавки жаропрочных сплавов на основе никеля и кобальта [1–4]. Классические способы получения тугоплавких сплавов имеют ряд существенных недостатков: сложность аппаратного оформления процесса, отсутствие возможности однородного введения легирующих компонентов и управления микроструктурой образцов, температуры процесса выше 2500 °С и, как следствие, огромные энергозатраты.

Актуальность работы определяется быстрорастущей номенклатурой современных жаропрочных сплавов для рабочих лопаток газовых турбин и установок [5, 6], легированных редкими тугоплавкими

металлами рением и гафнием, причем последний повышает длительную прочность не хуже рения при правильной системе легирования γ -матрицы сплава, а также, снижая энергию роста, принимает участие в дополнительном образовании γ' - и γ'' -фаз при более низкой стоимости.

Целью работы является разработка электрохимического способа получения оксометилатов и оксоизопропилатов гафния-никеля, являющихся предшественниками для получения лигатур тугоплавких металлов, а также характеристика полученных соединений.

Экспериментальная часть

Синтез алкоксипроизводных Ni-Hf проводили электрохимическим методом в гальваностатическом режиме. Для синтеза использовали ячейку без разделения анодного и катодного пространств с термостатированной рубашкой, объем электролита 250 мл. В качестве катода использовали Pt, анода — индивидуальные металлы Ni (ДНК-0), Hf (ГФИ-1) и отходы Ni-Hf сплава, содержащего 10 % Ni (мас.)

Процесс растворения проводили в гальваностатическом режиме: электролит на основе метилового спирта — ток 600 мА, электролит на основе изопропилового спирта — ток 150 мА. В силу высокой гигроскопичности алкоксидов, спирты — метиловый и изопропиловый — осушали по методике [7]. Токпроводящая добавка — тетраэтиламмоний бромид (ТЕАМ).

Химический состав упаренных твердых образцов алкоксидов был исследован на элементном анализаторе EA 1112, модификации CHNS производителя Thermo Finnigan Italia S. p. A., атомно-абсорбционном анализаторе с индуктивно связанной плазмой Avio 200 PerkinElmer, морфология образцов исследована энергодисперсионным рентгеновским методом с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6000PLUS. Фазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance в монохроматическом Cu-K α -излучении. Регистрация сигнала велась на воздухе в диапазоне углов от 10 до 90 ° 2 θ , с шагом = 0,02 ° 2 θ , временем набора сигнала на один шаг = 0,4 с. Вращение образца велось со скоростью 20 об/мин. Исследования температур фазовых превращений проводились методом дифференциально-термического анализа на дериватографе Q-1500D производства ООО «ТЕТРАН» в интервале температур $T = 20\text{--}1000$ °С на воздухе.

Обсуждение

Проведены эксперименты по электрохимическому синтезу алкоксидов гафния-никеля в метиловом и изопропиловом спиртах. Предложено два способа получения алкоксидов — последовательное растворение индивидуальных металлов и растворение отходов гафний-никелевого сплава 90 % мас. Hf в соответствующих спиртах.

Показано, что последовательность растворения металлов не оказывает существенного влияния на протекание электрохимического процесса. При растворении индивидуальных металлов и сплава при повышении концентрации ионов металлов, ТЕАМ вытесняется из раствора электролита с образованием осадка, который ведет к скачкам напряжения (как правило, к его увеличению) в системе. Это вынуждает вести синтез при пониженных значениях силы тока, что значительно увеличивает время процесса.

Протекание процессов анодного растворения индивидуальных металлов и сплава в обезвоженных спиртах схожее. Основные отличия при растворении в изопропиловом спирте заключаются в более высоком напряжении на электрохимической ячейке при тех же условиях процесса и несколько большая скорость растворения никеля.

Наблюдается схожая тенденция при растворении сплава — незначительное растворение гафния при значительной скорости растворения никеля, соотношение концентраций в растворе никеля и гафния соотносятся как 1 к 3 по истечении 4 ч процесса с последующим выравниваем скоростей растворения никеля и гафния после 8 ч процесса, в соответствии с чем можно предположить стадийное растворение сплава.

Полученные порошки (рис. 1) биметаллических алкоксипроизводных Ni-Hf отгонкой спирта из электролита были охарактеризованы совокупностью физико-химических методов.

Алкоксиды, изображенные на рис. 1, представляют собой неструктурированные глобулы с рыхлой и неоднородной поверхностью (200–500 мкм), а при увеличении 20–50 мкм — это дисперсные частицы с небольшими пустотами от 5 до 10 мкм.

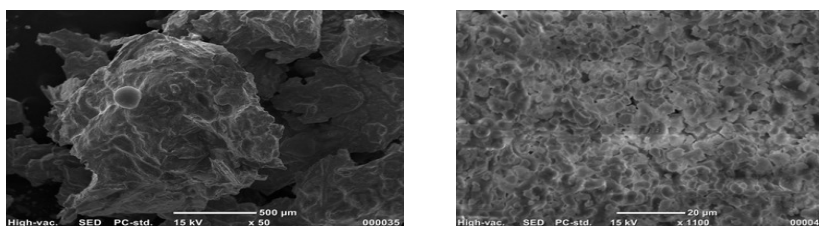


Рис. 1. Морфология алкоксидов никеля с гафнием, полученная РЭМ

Данные химического анализа, на основании которых были составлены брутто-формулы соединений, представлены в таблице.

Результаты атомно-абсорбционного и элементного анализов

Маркировка образцов	Содержание компонентов, % мас.						Брутто-формулы соединений
	Hf	Ni	Br	C	H	N	
21-ГФНИ-90Ме	7,99	9,25	5,21	33,85	7,29	3,99	Hf ₁ Ni _{3,5} O ₁₀₃ C ₆₃ H ₁₆₃
21-ГФНЛ-90Ме	18,83	6,59	11,21	30,13	6,74	3,53	Hf ₁ Ni _{1,1} O _{6,4} C _{23,8} H _{63,9}
21-ГФНИ-90iPr	8,16	23,23	8,57	26,16	4,87	0,75	Hf ₁ Ni _{8,6} O ₅₀ C _{47,7} H _{106,6}

При исследовании температур фазовых превращений вид кривых для системы Ni-Hf в одноименных спиртах имеет идентичную зависимость с эквивалентными интервалами разложения. При регистрации тепловых эффектов без изменения массы можно предположить полиморфное превращение с изменением характеристик структуры исследуемого вещества. Присутствие четко выраженных экзотермических эффектов соответствует разложению органической части молекулы (100–300 °С) и образованию оксидных фаз никеля и гафния (350–600 °С). Остаток после термического разложения был подвергнут рентгенофазовому анализу, который показал присутствие фаз оксидов никеля и гафния (рис. 2).

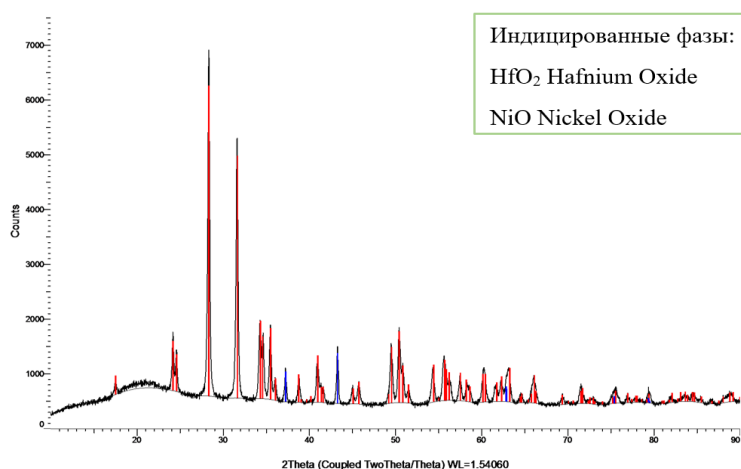


Рис. 2. Рентгенограмма остатка алкоксида Ni-Hf после разложения

Исследование температур фазовых превращений с попутным изучением фазового состава отожженных образцов позволило получить данные об основных стадиях разложения и превращения гетерометаллических алкоксидов в оксиды, что является необходимым условием для выбора режимов водородного восстановления в автоклаве при температурах не более 650 °С с получением соответствующих лигатур.

Выводы

Электрохимическим синтезом получены оксометилаты Hf : Ni с соотношением металлов 1 : 1,1, 1:3,5 соответственно и оксоизопропилат Hf : Ni с соотношением металлов 1 : 8,6. Установлены брутто-формулы полученных алкоксидов гафния-никеля.

Показано, что электролит на основе метилового спирта обеспечивает сокращение энергозатрат при прочих равных условиях.

Установлено, что предлагаемый электрохимический способ получения алкоксопроизводных Hf-Ni подходит для возвращения никельсодержащих отходов металлургического производства в производственный цикл.

Список источников

1. Куликова Е. С. Би- (Re–Ru) и триметаллические (Re – Ni – Ru) алкоксопроизводные: синтез, структура, свойства: дис. ... к. х. н. М.: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет», 2019 г.
2. Луковкин А. И., Понкратов В. А., Петрушин Н. В., Хасицкая И. М., Рыков Т. П. Влияние циркония и гафния на длительную прочность и трещиностойчивость никелевых сплавов с повышенным содержанием вольфрама. М.: ВИАМ, 1984. 12 с.
3. Способ защиты деталей газовых турбин из никелевых сплавов: пат. № 2610188 Рос. Федерация; заявл. 07.10.2015; опубл. 08.02.2017, Бюл. № 4.
4. Способ защиты деталей газовых турбин из никелевых сплавов: пат. № 2678352 Рос. Федерация; заявл. 15.05.2018; опубл. 28.01.2019, Бюл. № 4.
5. Мин П. Г., Вадеев В. Е., Крамер В. В. Разработка нового жаропрочного никелевого сплава ВЖМ200 и технологии его производства для литья методом направленной кристаллизации рабочих лопаток перспективных двигателей // Авиационные материалы и технологии: электрон. науч.-технич. журн. 2021. № 3 (64). С. 2–12.
6. Каблов Е. Н. Новое поколение жаропрочных сплавов для двигателей // Военный парад. 2010. № 2. С. 32–33.
7. Гинзбург О. Ф., Петров А. А. Лабораторные работы по органической химии. М.: Высшая школа, 1970.

References

1. Kulikova E. S. Bi- (Re–Ru) i trimetallicheskie (Re — Ni — Ru) alkoksoproizvodnye: sintez, struktura, svojstva [Bi- (Re — Ru) and trimetallic (Re — Ni — Ru) alkox derivatives: synthesis, structure, properties]. Dis. k. h. n, [PhD thesis]. Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethnoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya "MIREA — Rossijskij tekhnologicheskij universitet" [MIREA — Russian technological university]. Moscow, 2019. (In Russ.).
2. Lukovkin A. I., Ponkratov V. A., Petrushin N. V., Hasickaya I. M., Rykov T. P. *Vliyanie cirkoniya i gafniya na dlitel'nyuyu prochnost' treshchinostojchivost' nikel'nykh spлавov s povyshennym soderzhanie vol'frama* [The effect of zirconium and hafnium on the long-term strength and crack resistance of nickel alloys with a high content of tungsten]. Moscow, VIAM, 1984, 12 p. (In Russ.).
3. *Sposob zashchity detalej gazovykh turbin iz nikel'nykh spлавov* [Method for protecting parts of gas turbines made of nickel alloys]: pat. No. 2610188 Ros. Federaciya [Russian Federation]; appl. 07.10.2015; publ. 08.02.2017, Bull. No. 4. (In Russ.).
4. *Sposob zashchity detalej gazovykh turbin iz nikel'nykh spлавov* [Method for protecting parts of gas turbines made of nickel alloys]: pat. № 2678352 Ros. Federaciya [Russian Federation]; appl. 15.05.2018; publ. 28.01.2019, Bull. No. 4. (In Russ.).
5. Min P. G., Vadeev V. E., Kramer V. V. *Razrabotka novogo zharoprochnogo nikel'evogo splava VZHM200 i tekhnologii ego proizvodstva dlya lit'ya metodom napravlennoj kristallizacii rabochih lopatok perspektivnykh dvigatelej* [Development of a new heat-resistant nickel alloy VZHM200 and its production technology for casting by the method of directional crystallization of the working blades of promising engines]. *Aviacionnye materialy i tekhnologii: elektron. nauch.-tekhnich. zhurn.* [Aviation materials and technologies: electron. sci. and techn. magazine], 2021, no. 3 (64), pp. 2–12. (In Russ.).
6. Kablov E. N. *Novoe pokolenie zharoprochnykh spлавov dlya dvigatelej* [A new generation of heat-resistant alloys for engines]. *Voennyj parad* [Military parade], 2010, no. 2, pp. 32–33. (In Russ.).
7. Ginzburg O. F., Petrov A. A. *Laboratornye raboty po organicheskoi khimii* [Laboratory work in organic chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola, 1970. (In Russ.).

Информация об авторах

К. О. Лясников — магистр;
О. В. Чернышова — кандидат технических наук, доцент;
В. В. Рябов — бакалавр.

Information about the authors

K. O. Lyasnikov — master;
O. V. Chernyshova — PhD (Engineering Sciences), Associate Professor;
V. V. Ryabov — bachelor.

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 661.882 + 546.78
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.029

ВСКРЫТИЕ НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИФТОРИДА И СУЛЬФАТА АММОНИЯ

**Михаил Азаревич Медков¹, Галина Филипповна Крысенко², Дантий Григорьевич Эпов³,
Елена Эдуардовна Дмитриева⁴**

^{1, 2, 3, 4}Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

¹Medkov@ich.dvo.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9417-0312>

²Krisenko@ich.dvo.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2098-4831>

³Epov@ich.dvo.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9092-2700>

⁴Eled@list.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2735-5427>

Аннотация

Приведены результаты исследования вскрытия титан-, бор- и вольфрамсодержащих концентратов с использованием NH_4HF_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и смеси этих реагентов. Показано, что при твердофазном взаимодействии с указанными реагентами при нагревании до 200 °С происходит фторирование входящих в состав концентрата компонентов с образованием простых и комплексных фторидов, дальнейшее повышение температуры приводит к образованию гидросульфата аммония NH_4HSO_4 , который при взаимодействии с образовавшимися фторидами приводит к их конверсии в растворимые двойные сульфаты. Показаны пути извлечения компонентов концентратов с получением в качестве товарных продуктов коммерчески востребованных соединений.

Ключевые слова:

минеральное сырье, гидродифторид аммония, сульфат аммония, термическая обработка, водное выщелачивание

Для цитирования:

Вскрытие некоторых минералов с использованием бифторида и сульфата аммония / М. А. Медков [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 154–159. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.029

Original article

PROCESSING OF SOME MINERALS USING BIFLUORIDE AND AMMONIUM SULFATE

Michael A. Medkov¹, Galina F. Krysenko², Dantiy G. Epov³, Elena E. Dmitrieva⁴

^{1, 2, 3, 4}Institute of Chemistry of FEB RAS, Vladivostok, Russia

¹Medkov@ich.dvo.ru, <http://orcid.org/0000-0002-9417-0312>

²Krisenko@ich.dvo.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2098-4831>

³Epov@ich.dvo.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9092-2700>

⁴Eled@list.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2735-5427>

Abstract

The results of a study of the opening of titanium-, boron- and tungsten-containing concentrates by NH_4HF_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and a mixture of these reagents are presented. It has been shown that during solid-phase interaction with the indicated reagents, when heated to 200°C, fluorination of the components included in the concentrate occurs with the formation of simple and complex fluorides; a further increase in temperature leads to the formation of ammonium hydrosulfate NH_4HSO_4 , which, when interacting with the formed fluorides, leads to their conversion into soluble double sulfates. The ways of extracting components of concentrates with obtaining commercially demanded compounds as commercial products are shown.

Keywords:

mineral raw material, ammonium hydrodifluoride, ammonium sulfate, heat treatment, water leaching

For citation:

Processing of some minerals using bifluoride and ammonium sulfate / M. A. Medkov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 154–159. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.029

Используемые в настоящее время технологии переработки минерального сырья чаще всего пригодны только для определенных типов руд с жесткими требованиями по качеству их обогащения. Например, наиболее распространенным способом переработки титансодержащего минерального сырья традиционно является серноокислотный, что обусловлено простотой его аппаратного оформления и использованием доступных и дешевых реагентов [1], хотя для серноокислотных схем характерно повышенное количество жидких и твердых отходов. Кроме того, следует отметить, что структура отечественного титанового сырья отличается большей долей нетрадиционных источников,

являясь одновременно и титансодержащим, и редкометалльным, уступая по содержанию титана традиционным видам титанового сырья — ильменитовому и рутиловому, что требует создания принципиально новых технических решений, которые позволяли бы осуществлять комплексную переработку широкого круга редкометалльного сырья с получением продуктов высокого качества.

В последнее время все большее внимание привлекают способы переработки минерального сырья фторидными методами. Особенно выгодно использовать такой подход в процессах переработки полиметаллического сырья, поскольку он позволяет расширить ассортимент и повысить степень извлечения ценных компонентов [2]. Кроме того, как показано в работе [3] при сравнении технико-экономических показателей существующих методов производства пигментного диоксида титана, использование фторидной технологии позволяет снизить себестоимость пигмента в два раза.

В данной работе представлены результаты исследования возможности использования гидродифторида аммония и сульфата аммония для вскрытия различных видов минерального сырья с извлечением всех полезных компонентов и выделением их в виде товарных продуктов.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования были выбраны вольфрамсодержащее сырье — шеелитовый концентрат КШТ-1 и вольфрамит Лермонтовского месторождения (Приморский край), титансодержащее сырье — ильменитовый (Ариадненское россыпное месторождение ильменита в Приморском крае), перовскитовый, лопаритовый и сфеновый концентраты (Ловозерское месторождение, Апатиты) и боросиликатный датолитовый концентрат Дальнегорского месторождения (Приморский край). Основной минералогический состав исследуемых концентратов по данным рентгенофазового анализа представлен в табл. 1. Содержание основных компонентов представлено в табл. 2.

Таблица 1

Минералогический состав исследуемых концентратов

Концентрат	Основные минералы
Ильменитовый	Ильменит FeTiO_3 , пироксены, плагиоклаз и амфибол
Перовскитовый	Перовскит CaTiO_3 и гематит Fe_2O_3
Лопаритовый	Лопарит $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$ и минерал эгирин (силикат натрия и железа)
Сфеновый	Сфен CaTiSiO_5 и гематит Fe_2O_3
Шеелитовый	Шеелит CaWO_4 с примесью гематита Fe_2O_3
Вольфрамит	Вольфрамит FeWO_4
Датолитовый	Датолит $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$, кальцит CaCO_3 , кварц SiO_2 , гранат $\text{Ca}_3(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2(\text{SiO}_4)_3$

Таблица 2

Содержание основных компонентов концентрата в пересчете на оксиды (мас. %)

Концентрат	Компонент						
	$\text{TiO}_2, \text{WO}_3, \text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$	SiO_2	$\text{CaO} + \text{MgO}$	Al_2O_3	Nb_2O_5	Ln_2O_3
Ильменитовый	43,1	46,1	3,9	4,9	1,8	–	–
Перовскитовый	49,75	6,61	3,45	32,93	–	1,55	5,59
Лопаритовый	38,12	4,21	3,95	6,45	0,6	7,05	34,25
Сфеновый	36,07	3,21	31,6	22,85	0,37	1,51	3,54
Шеелитовый	69,81	9,12	2,57	18,41	–	–	–
Вольфрамит	76,32	23,68	–	–	–	–	–
Датолитовый	8,70	3,85	40,65	31,27	1,91	–	–

В качестве реагентов для вскрытия исследуемого минерального сырья использовали гидродифторид аммония NH_4HF_2 марки «х. ч.» и сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ марки «х. ч.».

Для изучения возможности вскрытия минерального сырья смесь концентрата и исследуемого реагента в стеклоглеродных или платиновых тиглях помещали в никелевый контейнер с электрообогревом и фторопластовым конденсатором или в муфельную печь-контроллер фирмы Nabertherm GmbH (Германия), оснащенную электронным регулятором с цифровым дисплеем, нагревали до заданной температуры и выдерживали при этой температуре в течение 4–6 ч. Навески составляли 30–50 г. Процесс выщелачивания

обработанных вскрывающим реагентом образцов проводили во фторопластовых стаканах при комнатной температуре путем растворения полученного продукта в воде при $T : Ж = 1 : 10$ в течение 15–30 мин и последующего фильтрования через фильтр «синяя лента».

Изменения, происходящие с образцом при нагревании и выщелачивании, контролировали по убыли массы исходной смеси, а также методами рентгенофазового анализа (дифрактометр D-8 ADVANCE с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2) и рентгенофлуоресцентного анализа (спектрометр Shimadzu EDX 800 HS) полученных в процессе обработки твердых продуктов. Состав растворов выщелачивания определяли по данным атомно-абсорбционного анализа (спектрофотометр модели AA-6800 фирмы SHIMADZU) и рентгенофазового анализа сухих солей, полученных при выпаривании растворов. Термогравиметрические исследования выполнены на дериватографе Q-1000 в платиновых тиглях на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин и навесках 100–200 мг.

Результаты и их обсуждение

Гидродифторид аммония NH_4HF_2 — кристаллическое вещество, имеющее большую химическую активность (реакционная способность NH_4HF_2 близка к безводному HF [4]) и комплекс благоприятных в технологическом плане физико-химических свойств. Кислородсодержащие соединения переходных и многих непереходных элементов при взаимодействии с NH_4HF_2 образуют очень удобные для переработки фторо- или оксофторометаллаты аммония, которые в силу своих физико-химических свойств обеспечивают растворимость продуктов и возможность разделения смесей путем возгонки.

Термогравиметрическое исследование показало, что некоторые минералы (например, кварц, сфен) начинают фторироваться при небольшом нагреве (~ 50 °C), реакции других минералов с гидродифторидом аммония начинаются при плавлении реагента (126 °C) и с максимальной скоростью протекают при повышении температуры до определенных значений, не превышающих 200 °C. На основании результатов рентгенофазового анализа продуктов взаимодействия NH_4HF_2 с минералами были записаны уравнения реакций фторирования гидродифторидом аммония некоторых промышленно важных минералов (табл. 3).

Таблица 3

Уравнения реакций фторирования NH_4HF_2 промышленно важных минералов

Минерал	Уравнение реакции
Ильменит	$FeTiO_3 + 6 NH_4HF_2 \rightarrow (NH_4)_3FeF_6 + (NH_4)_2TiF_6 + NH_3\uparrow + 3 H_2O\uparrow$
Перовскит	$CaTiO_3 + 4,5 NH_4HF_2 \rightarrow CaF_2 + (NH_4)_3TiF_7 + 1,5 NH_3\uparrow + 3 H_2O\uparrow$
Лопарит	$(Na, Ce, Ca)(Ti, Nb)O_3 + 9 NH_4HF_2 \rightarrow (NH_4)_2TiF_6 + (NH_4)_3NbOF_6 + NaCeF_4 + CaF_2 + 4 NH_3\uparrow + 2 H_2O\uparrow$
Сфен	$CaTiSiO_5 + 7 NH_4HF_2 \rightarrow CaF_2 + (NH_4)_2TiF_6 + (NH_4)_2SiF_6 + NH_3\uparrow + 5 H_2O\uparrow$
Шеелит	$CaWO_4 + 3,5 NH_4HF_2 \rightarrow (NH_4)_3WO_2F_5 + CaF_2 + 0,5 NH_3\uparrow + 2 H_2O\uparrow$
Вольфрамит	$(Fe, Mn)WO_4 + 5 NH_4HF_2 + 0,25 O_2 \rightarrow (NH_4)_3WO_2F_5 + 0,5 (NH_4)_3FeF_6 + 0,5 NH_4MnF_4 + 2,5 H_2O\uparrow$
Датолит	$CaBSiO_4(OH) + 6 NH_4HF_2 \rightarrow CaF_2 + NH_4BF_4 + (NH_4)_2SiF_6 + 3 NH_3\uparrow + 5 H_2O\uparrow$
Гематит	$Fe_2O_3 + 6 NH_4HF_2 \rightarrow 2 (NH_4)_3FeF_6 + 3 H_2O\uparrow$
Кварц	$SiO_2 + 3 NH_4HF_2 \rightarrow (NH_4)_2SiF_6 + NH_3\uparrow + 2 H_2O\uparrow$

Из таблицы 3 видно, что побочные продукты фторирования (пары воды и аммиака) не содержат фтора, что обеспечивает экологическую безопасность производства и позволяет использовать их в конденсированном состоянии в процессах аммиачного гидролиза, а выделение NH_4F при гидролизе фтораммониевых солей или NH_3 и HF при термическом разложении этих веществ обеспечивают благоприятные условия для регенерации NH_4HF_2 и создания замкнутых и экологически безопасных технологических схем.

После того как минеральное сырье при фторировании гидродифторидом аммония превращается в смесь простых и комплексных фторидов, последующую переработку можно осуществлять на единых принципах и с учетом различий в физико-химических свойствах фторометаллатов аммония, подбирать условия для полного разделения профторированного минерального продукта на индивидуальные компоненты. На основании полученных результатов авторами предложены и защищены патентами принципиальные технологические схемы переработки исследованных видов минерального сырья гидродифторидом аммония [5–7].

Гидродифторидные технологии позволяют проводить комплексную переработку широкого круга редкометалльного сырья. Однако следует учитывать, что при фторировании минерального сырья NH_4HF_2 могут образовываться малорастворимые фториды некоторых элементов (кальция, магния, редкоземельных элементов), которые не удастся удалить при водном выщелачивании. Например, флюорит CaF_2 не только практически не растворим в воде, но и ограниченно растворим в растворах азотной кислоты. Учитывая, что сульфаты этих элементов являются более растворимыми соединениями, представляло интерес эти соединения перевести в сульфаты.

Из справочной литературы известно, что сульфат аммония при нагревании при температуре выше $235\text{ }^\circ\text{C}$ разлагается с выделением аммиака NH_3 и образованием гидросульфата аммония NH_4HSO_4 . Дальнейшее повышение температуры сопровождается выделением в газовую фазу белого дыма и кипением NH_4HSO_4 при температуре $490\text{ }^\circ\text{C}$ с разложением на серный ангидрид, аммиак и воду. Таким образом, в этом температурном интервале можно ожидать проявления сульфатом аммония свойств как сульфатирующего реагента.

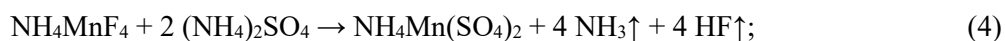
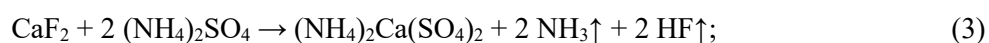
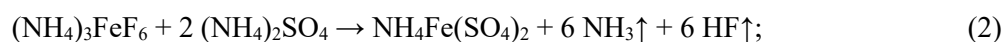
Для подтверждения этого предположения было изучено поведение нерастворимого остатка, полученного при водном выщелачивании продукта гидродифторидного вскрытия минерального сырья, содержащего РЗЭ и представляющего собой смесь CaF_2 и комплексных фторнатриевых солей РЗЭ, при нагревании с сульфатом аммония [8]. Термогравиметрическое исследование показало, что при достижении температуры $260\text{ }^\circ\text{C}$ начинается убыль массы образца, которая продолжается до температуры $500\text{ }^\circ\text{C}$. В данном температурном интервале наблюдается три процесса, протекающие с поглощением тепла: при $260\text{--}350$, $350\text{--}390$ и $400\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ с максимальной скоростью при 335 , 365 и $470\text{ }^\circ\text{C}$, при этом два первых процесса частично накладываются друг на друга (рис. 1).

Исследование показало, что начало убыли массы связано с выделением в газовую фазу аммиака в результате термического разложения $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и образования гидросульфата аммония NH_4HSO_4 .

Продукты взаимодействия, полученные при температурах до $320\text{ }^\circ\text{C}$, представляют собой плотный продукт сероватого цвета и, по данным рентгенофазового анализа, содержат CaF_2 , исходный комплексный фторид РЗЭ и сульфаты аммония в виде $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)$ или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и NH_4HSO_4 . При дальнейшем повышении температуры образовавшийся гидросульфат аммония вступает в реакцию с присутствующими в шихте фторидами с образованием двойных сульфатов, и продукт, выделенный при температуре $390\text{ }^\circ\text{C}$, по данным рентгенофазового анализа, представляет собой смесь растворимых в воде двойных сульфатов аммония и кальция $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ и аммония и РЗЭ $(\text{NH}_4)_3\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$. Таким образом, в температурном интервале $340\text{--}385\text{ }^\circ\text{C}$ протекает конверсия фторида Ca и комплексных фторидов РЗЭ в двойные сульфаты.

Повышение температуры выше $390\text{ }^\circ\text{C}$ сопровождается выделением белого дыма, и в конденсаторе сублимирует продукт белого цвета, который, по данным рентгенофазового анализа, представлял собой $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, что создает благоприятные условия для частичной регенерации реагента и возвращения его в цикл. Продукт, выделенный при температуре $490\text{ }^\circ\text{C}$, представлял собой смесь только простых сульфатов элементов, присутствующих в исследуемом образце.

Действительно, исследование показало, что при нагревании образцов исследуемых концентратов со смесью гидродифторида и сульфата аммония при температурах до $200\text{ }^\circ\text{C}$, согласно данным рентгенофазового анализа, протекает фторирование входящих в состав минерального сырья компонентов с образованием простых и комплексных фторидов. При дальнейшем повышении температуры наблюдается разложение сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ с образованием кислого сульфата NH_4HSO_4 , который приводит к конверсии образовавшихся фторидов в хорошо растворимые в воде соответствующие двойные сульфаты составов: $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_3\text{Ce}(\text{SO}_4)_3$. Конверсия образовавшихся фторидов в сульфаты может быть представлена следующими схемами:



Согласно данным рентгенофазового анализа, фтораммонийный комплекс вольфрама на этой стадии переходит в вольфрамовую кислоту H_2WO_4 , гексафторосиликат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ не вступает в реакцию взаимодействия с NH_4HSO_4 , а переходит в газовую фазу ($T_{\text{суб}} = 319^\circ\text{C}$). Кроме того, следует отметить, что при этих температурах в газовую фазу переходят NH_3 и HF , выделяющиеся согласно приведенным выше уравнениям, сублимат которых может быть собран в виде фторидов аммония и в дальнейшем использован в обороте.

Водное выщелачивание продукта взаимодействия титансодержащего минерального сырья со смесью NH_4HF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ позволяет перевести в раствор практически весь титан и основную массу железа или кальция в форме хорошо растворимых в воде двойных солей. При небольшом нагревании (до $50\text{--}60^\circ\text{C}$) раствора выщелачивания, имеющего $\text{pH} = 1\text{--}2$, протекает процесс гидролиза соли титана $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$ с образованием диоксида титана в форме анатаза. Этот способ позволяет полностью выделить титан из раствора выщелачивания, а полученный фильтрат представляет собой смесь фаз NH_4HSO_4 и $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ или $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ с примесью $(\text{NH}_4)_3\text{Ln}(\text{SO}_4)_3$, которые можно разделить методом ступенчатой нейтрализации.

При водном выщелачивании продукта взаимодействия вольфрамового минерального сырья с NH_4HF_2 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в раствор переходят сульфаты примесных металлов и кислых сульфатов аммония. В результате перехода в раствор кислых сульфатов аммония NH_4HSO_4 и $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ значение pH раствора выщелачивания понижается до 1, что обеспечивает переход в раствор сульфата кальция и предотвращает переход в раствор вольфрамовой кислоты. Таким образом, на стадии выщелачивания водой происходит отделение H_2WO_4 в виде нерастворимого остатка от остальных компонентов концентрата. Дополнительное промывание нерастворимого остатка раствором, содержащим кислые сульфаты аммония или растворы кислот, с $\text{pH} = 1$ приводит к получению WO_3 марки «ч».

Двойные сульфаты аммония и титана, кальция, железа являются весьма распространенными фазами, например, двойной сульфат аммония и титана широко используется в технологических процессах для отделения титана от ниобия, тантала и редкоземельных элементов [9]. Проведенное исследование показало, что к образованию растворимых в воде двойных сульфатов также приводит и обработка ряда минерального сырья (ильменита, перовскита, лопарита, датолитового концентрата) только сульфатом аммония [10, 11]. Например, термогравиметрическое исследование смеси ильменитового концентрата и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (рис. 2) показало, что образованию двойных солей соответствует эндотермический эффект при максимальной скорости 355°C . Продукт, выделенный при 360°C , по данным рентгенофазового анализа, представляет собой смесь двойных солей — сульфата аммония и железа составов $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ и сульфата аммония и титанила состава $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2$.

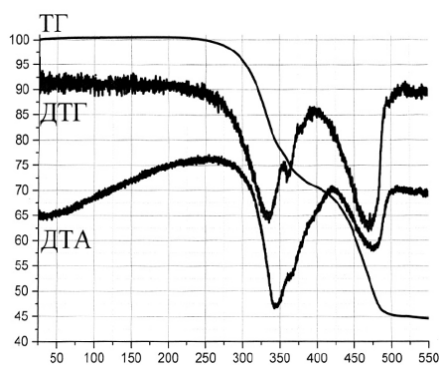


Рис. 1. Термограмма смеси CaF_2 , NH_4CeF_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

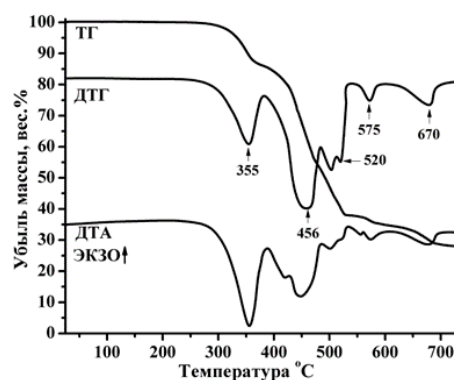


Рис. 2. Термогравиметрический анализ смеси ильменитового концентрата с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Выводы

Проведенное исследование показало, что гидродифторид аммония NH_4HF_2 , сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и их смесь можно рассматривать как перспективные реагенты для вскрытия широкого круга минерального сырья, обеспечивающие комплексную переработку минерального сырья и упрощение способов переработки концентратов с получением в качестве товарных продуктов коммерчески востребованных соединений.

Список источников

1. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В 3 кн. Кн. II / под ред. С. С. Коровина. М.: МИСИС, 1996. 461 с.
2. Карелин В. А., Карелин А. И. Фторидная технология переработки концентратов редких металлов. Томск: Изд-во НТЛ, 2004. 221 с.
3. Андреев А. А. Фторидная технология получения пигментного диоксида титана // Фторидные технологии: Тез. докл. Всерос. научно-практич. конф. (Томск, 25–26 июня 2009 г.). Томск: Изд-во Том. политех. ун-та, 2009. С. 27.
4. Раков Э. Г. Фториды аммония. Сер.: Итоги науки и техники. Неорганическая химия. Т. 15. М.: ВИНТИ, 1988. 154 с.
5. Патент РФ № 2136771. Способ переработки титаносодержащего минерального сырья / Мельниченко Е. И., Эпов Д. Г., Щека С. А., Крысенко Г. Ф. Оpubл. 10.09.1999.
6. Патент РФ № 2375305. Способ переработки боросиликатных концентратов / Д. Г. Эпов, Г. Ф. Крысенко, М. А. Медков, А. И. Вовна. Оpubл. 10.12.2009.
7. Патент РФ № 2572415. Способ переработки вольфрамовых концентратов / Медков М. А., Крысенко Г. Ф., Эпов Д. Г., Ситник П. В. оpubл. 09.12.2015.
8. Крысенко Г. Ф., Эпов Д. Г., Меркулов Е. Б., Медков М. А. Исследование возможности обесфторивания фторидов кальция и редкоземельных элементов сульфатом аммония // Журнал «Химическая технология», 2020, Т. 21, № 9. С. 395–402. doi:10.31044/1684-5811-2020-21-9-395-402
9. Горощенко Я. Г. Физико-химические исследования переработки редкоземельных титанонообатов сернокислотным методом. М.; Л.: Изд-во АН СССР. 1960. 183 с.
10. Патент РФ № 2715192. Способ переработки ильменитового концентрата / Медков М. А., Крысенко Г. Ф., Эпов Д. Г. оpubл. 25.02.2020.
11. Патент РФ № 2748972. Способ переработки датолитового концентрата / Медков М. А., Крысенко Г. Ф., Эпов Д. Г., Дмитриева Е. Э. оpubл. 02.06.2021, Бюл. № 16.

References

1. *Redkie i rasseyannye ehlementy. Khimiya i tekhnologiya* [Rare and scattered elements. Chemistry and technology]. Moscow, MISiS, 1996, vol. II, 461 p. (In Russ.).
2. Karelin V. A., Karelin A. I. *Ftoridnaya tekhnologiya pererabotki kontsentratsv redkikh metallov* [Fluoride technology for the processing of rare metal concentrates]. Tomsk, Izd-vo NTL, 2004, 221 p. (In Russ.).
3. Andreev A. A. *Ftoridnaya tekhnologiya polucheniya pigmentnogo dioksida titana* [Fluoride Technology for the Production of Pigment Titanium Dioxide]. *Ftoridnye tekhnologii: Tez. dokl. Vseros. nauchno-praktich. konf. (Tomsk, 25–26 iunia 2009 g.)* [Fluoride technologies: proc. report All-Russ. scientific and practical conf. Tomsk, 25–26 June 2009]. Tomsk, Izd-vo Tom. politekh. un-ta, 2009, p. 27. (In Russ.).
4. Rakov E. G. *Ftoridy ammoniya* [Ammonium fluorides]. Ser.: *Itogi nauki i tekhniki. Neorganicheskaya khimiya* [Series: Results of science and technology. Inorganic chemistry], vol. 15, Moscow, VINITI, 1988, 154 p. (In Russ.).
5. Patent RF No 2136771. *Sposob pererabotki titanosoderzhashchego mineralnogo syrya* [Method for processing titanium-containing mineral raw materials], Melnichenko E. I., Epov D. G., Shcheka S. A., Krysenko G. F. Opubl. 10.09.1999. (In Russ.).
6. Patent RF No 2375305. *Sposob pererabotki borosilikatnykh kontsentratsv* [Method for processing borosilicate concentrates], D. G. Epov, G. F. Krysenko, M. A. Medkov, A. I. Vovna. Publ. 10.12.2009. (In Russ.).
7. Patent RF No 2572415. *Sposob pererabotki volframovykh kontsentratsv* [Method for processing tungsten concentrates], Medkov M. A., Krysenko G. F., Epov D. G., Sitnik P. V. publ. 09.12.2015. (In Russ.).
8. Krysenko G. F., Epov D. G., Merkulov E. B., Medkov M. A. *Issledovanie vozmozhnosti obesftorivaniya ftoridov kal'tsiya i redkozemel'nykh ehlementov sulfatom ammoniya* [Study of the possibility of defluorination of calcium fluorides and rare earth elements with ammonium sulfate]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2020, vol. 21, no. 9, pp. 395–402. (In Russ.). doi:10.31044/1684-5811-2020-21-9-395-402
9. Goroshchenko Ya. G. *Fiziko-khimicheskie issledovaniya pererabotki redkozemel'nykh titanoniobatsv sernokislotnym metodom* [Physico-chemical studies of the processing of rare-earth titanoniobates by the sulfuric acid method]. Moscow, Leningrad, Izd-vo AN SSSR, 1960, 183 p. (In Russ.).
10. Patent RF No 2715192. *Sposob pererabotki ilmenitovogo kontsentrata* [Method for processing ilmenite concentrate], Medkov M. A., Krysenko G. F., Epov D. G. publ. 25.02.2020. (In Russ.).
11. Patent RF No 2748972. *Sposob pererabotki datolitovogo kontsentrata* [Processing method for datolite concentrate], Medkov M. A., Krysenko G. F., Epov D. G., Dmitrieva E. E. publ. 02.06.2021. Bull. No 16. (In Russ.).

Информация об авторах

М. А. Медков — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией;
Г. Ф. Крысенко — кандидат химических наук, научный сотрудник;
Д. Г. Эпов — кандидат химических наук, ведущий инженер;
Е. Э. Дмитриева — кандидат химических наук, научный сотрудник.

Information about the authors

M. A. Medkov — Doctor of Science (Chemistry), Professor, Head of laboratory;
G. F. Krysenko — Ph. D. Chem. Sci. Researcher;
D. G. Epov — Ph. D. Chem. Sci., Lead Engineer;
E. E. Dmitrieva — Ph. D. Chem. Sci. 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.

Обзорная статья
УДК 621.791.2(035); 546.682
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.030

КОМПОЗИЦИОННЫЕ СОСТАВЫ НА ОСНОВЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ СПЛАВОВ И ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

Ирина Сергеевна Медянкина¹, Владимир Михайлович Скачков², Лилия Александровна Пасечник³, Наиль Аделевич Сабирзянов⁴

^{1, 2, 3, 4}*Институт химии твёрдого тела Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия*

¹*lysira90@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8636-3755>*

²*skachkov@ihim.uran.ru*

³*pasechnik@ihim.uran.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0631-5287>*

⁴*sabirzyanov@ihim.uran.ru*

Аннотация

Применение Hg и амальгам в мире запрещено. Хорошим заменителем Hg могут явиться жидкие сплавы на основе нетоксичного Ga, имеющие широкие области жидкого состояния и обладающие высокой электро- и теплопроводностью, устойчивостью на воздухе и при взаимодействии с порошками металлов с образованием композитов. Указаны стадии процесса формирования диффузионно-твердеющего композита (ДТК), определено время взаимодействия основных компонентов при различных режимах термообработки. Показано положительное влияние введения в ДТК небольшого количества порошков материалов.

Ключевые слова:

металлический порошок, композиционные диффузионно-твердеющие композиты, припои, структура, свойства, микротвердость

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук № АААА-А19-119031890028-0.

Для цитирования:

Композиционные составы на основе легкоплавких сплавов и порошков металлов / И. С. Медянкина [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 160–166. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.030

Original article

COMPOSITE COMPOSITIONS BASED ON FUSIBLE ALLOYS AND METAL POWDERS

Irina S. Medyankina¹, Vladimir M. Skachkov², Lilia A. Pasechnik³, Nail A. Sabirzyanov⁴

^{1, 2, 3, 4}*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*skachkov@ihim.uran.ru*

³*pasechnik@ihim.uran.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0631-5287>*

⁴*sabirzyanov@ihim.uran.ru*

Abstract

The use of Hg and amalgams is prohibited in the world. A good substitute for Hg can be liquid alloys based on non-toxic Ga, having wide areas of liquid state and having high electrical and thermal conductivity, resistance to air, interaction with metal powders to form composites. The stages of the process of forming a diffusion-hardening composite (DTC) are indicated, the interaction time of the main components under various heat treatment modes is determined. The positive effect of introducing a small amount of powders of materials into the DTC is shown.

Keywords:

metal powder, composite diffusion-hardening composites, solders, structure, properties, microhardness

Acknowledgments:

the article was prepared with the support of the federal budget topic of the state assignment for the Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences No. АААА-А19-119031890028-0.

For citation:

Composite compositions based on fusible alloys and metal powders / I. S. Medyankina [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 160–166. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.030

Введение

Существует большое разнообразие способов соединения разнородных материалов (стекла, керамики, рубина, ситалла и других) между собой и с металлами. Во многих случаях при известных методах пайки приходится использовать напыление металла на поверхность, вжигание или высокотемпературное лужение поверхности, а для предотвращения окисления использовать плавкие флюсы. В ряде областей техники перспективным является применение диффузионно-твердеющих композиций (ДТК), получаемых смешением жидкого металлического сплава с твердыми мелкодисперсными металлическими порошками и некоторыми наполнителями. В отличие от обычных припоев такой состав исходной пасты самопроизвольно затвердевает при небольшом нагревании (до 150 °С) и затем может служить в качестве неразъемного соединения при температурах до 700 °С. Соединения деталей с помощью ДТК является относительно новым из используемых в современной технике методов неразъемного соединения разнородных деталей. Низкая температура соединения, широкий круг материалов, смачиваемых жидким сплавом, и высокая температура распая позволяют применить эту технологию соединения к материалам с самыми различными физико-химическими свойствами. Полученные таким способом соединения обладают удовлетворительной механической прочностью, электропроводностью и коррозионной стойкостью. Особенно перспективным представляется использование ДТК в приборостроении, радиоэлектронике, электровакуумной технике. Основные технологические свойства припоев (консистенция пасты после приготовления, время технологичности пастообразного состояния и затвердевания при выбранной температуре термообработки) зависят от состава композиции, исходного порошка, режимов термообработки, смачивания и условий подготовки поверхностей, использования технических приёмов для активации поверхности, введения ингредиента, изменяющего коэффициент термического расширения, и др. Применяя ДТК, авторы успешно решали задачи по применению таких составов для неразъемного соединения деталей твердотельных гироскопов, оптико-волоконных линий связи, пластин солнечных батарей, стержней в пакетах термобатарей, малых вакуумных камер для опто- и микроэлектроники и др. В данной работе на нескольких примерах приведены результаты применения ДТК для неразъемного соединения деталей в различных изделиях.

Экспериментальная часть

Основными требованиями к ДТК в первую очередь являются высокие эксплуатационные характеристики и приемлемые технологические свойства: простота приготовления и применения, отсутствие токсичности, невысокая стоимость компонентов и используемого оборудования. Применяемый жидкий сплав должен иметь температуру плавления не выше 50 °С и обладать достаточной смачивающей способностью, а образующиеся интерметаллические соединения (ИМС) и твердые растворы с порошками-наполнителями должны обладать повышенными температурами плавления. Сплавы составов, мас. %: Bi — 40; Pb — 20; In — 20; Sn — 11; Cd — 6; Ga — 3 имеют температуру плавления $40 \pm 0,3$ °С (авторское свидетельство СССР № 464643), а без токсичного кадмия состава: Bi — 42,0; Sn — 14,7, In — 25,5; Pb — 16; Ga — 1,8 — 47,5 °С, сплавы на основе галлия: Ga — 64,0; In — 21,5; Sn — 12,7; Zn — 1,8 имеют ещё более низкую температуру — 9,0 °С и к тому же легко переохлаждаются [1]. Эти сплавы обладают хорошей смачивающей способностью с титаном, нержавеющей сталью (X18H10T), никелем, молибденом и могут использоваться в качестве жидкой матрицы с порошками металлов и сплавов. Введение в сплавы присадки редкоземельного металла улучшает смачивание прежде всего неметаллических материалов (стекла, кварца, керамики). Изучение взаимодействия этих сплавов с медным порошком (марка ПМСФ-40 с размером частиц 20–40 мкм, содержание порошка до 67 %) проводилось на образцах, которые готовили перемешиванием составов во фторопластовой ампуле в вибросмесителе (Amalgamator Z-1B, USA) при температуре ~ 50 °С в течение 25 ± 10 с до получения пастообразного состояния. Из пасты формировали образцы, которые подвергали термообработке при разных температурах и времени выдержки. Шлифы готовили по стандартной методике, травили и изучали структуру при увеличении (до $\times 600$) [2]. Микротвердость измеряли на ПТМ-3М. Коэффициент термического расширения — на dilatометре (Linseis L75/1250, USA). Матрицу ДТК готовили сплавлением исходных металлов при температуре на ~ 100 °С выше плавления наиболее тугоплавкого компонента с перемешиванием и выдержкой не менее одного часа. Образующуюся плёнку затем удаляли фильтрованием через стеклянные фильтры Шотта (диаметр пор ~ 100 мкм). Исходные образцы к соединению подготавливали («зашкуривали», травили и т. п.). Тугоплавкие металлы желательнее электрохимически покрывать галлием, а керамику

для повышения прочности на отрыв — кварц-напылением (хромом, никелем). При использовании соединения «в стык» необходимо использовать приспособления (например, струбцину). Если соединяемая конструкция внутри отверстия / обода, то при термообработке состав расширяется и создаёт необходимое давление, способствующее проникновению ДТК в поры. На начальной стадии термообработки при нанесенной ДТК вокруг частицы меди образуется тонкий слой (~ 1 мкм) фазы, состоящей из легкоплавкого сплава, насыщенного медью. По мере увеличения продолжительности термообработки происходит нарастание слоя фазы, более богатой медью (табл. 1).

Таблица 1

Толщина диффузионного слоя на медных частицах (диаметр 40–20 мкм) в зависимости от температуры (числитель, °С) и продолжительности (знаменатель, ч) термообработки

Порошок меди, %	Режим обработки	Толщина слоя, мкм	Порошок меди, %	Режим обработки	Толщина слоя, мкм
30	80/10	Не затвердел	57	80/10	До 5,0
-//-	120/10	-//-	-//-	120/10	До 10,0
45	80/10	-//-	67	80/10	До 5,0
-//-	120/10	До 3,0	-//-	120/15	> 10,0
-//-	180/6	>15,0	-//-	180/6	> 16,0

Толщина слоя при температурах 120 °С и выше для выдержки более 6 ч приводит к уменьшению размера частиц порошка меди и образованию вокруг них оболочек из ИМС с галлием, цинком, оловом и другими компонентами сплава, а также с твердыми растворами между ними. Процесс взаимодействия компонентов делится на стадию образования диффузионного слоя и стадию массопереноса во взаимно противоположных направлениях до затвердевания состава и полного «расходования» жидкой фазы. При термообработке 180 °С и выше в шве наблюдается значительная пористость, объясняемая существенной разностью коэффициентов диффузии меди и составляющих легкоплавкого сплава. Наличие пор свидетельствует о том, что массоперенос атомов в направлении легкоплавкий сплав → медь происходит со значительно большей скоростью. Снижение температуры термообработки позволяет выровнять коэффициенты диффузии и снизить порообразование. Этому может способствовать также использование порошков-наполнителей с повышенной активностью и реакционной способностью [3], а также применение порошков из сплавов, например CuSn (ПМОСФ5, ТУ48-1318-03-84) и др. Изучение структуры образцов показало, что при выборе оптимального состава (порошка сферического в количестве 55–60 %) дисперсностью 20–40 мкм, режима термообработки 120 °С и времени выдержки 10–12 ч в припое исключается наличие не провзаимодействующей с порошком жидкой фазы. Механическая прочность на отрыв образцов металлов, соединенных составом Bi-In-Pb-Sn-Ga-Cu, имеет значения, МПА: Ni-Ni 9–10; Ti-Ti 8–10; нержавеющей сталь — нержавеющей сталь 10–18, присадка до 1 % церия в состав пасты существенно повышает прочность на отрыв керамических образцов (табл. 2).

Таблица 2

Предел прочности на отрыв образцов неметаллических материалов, соединенных составами многокомпонентных сплавов с медным сферическим порошком, МПА

Состав припоя	Стекло — стекло	Кварц — кварц	АОК — АОК*	Медь — рубин
In-Sn-Pb-Bi-Cd-Cu	2,0 — 4,0	2,0 — 3,0	3,0 — 4,0	6,0 — 8,0
In-Sn-Pb-Bi-Cd-Ce-Cu	8,0 — 9,0	5,0 — 8,0	6,0 — 8,0	8,0 — 10,0
Bi-Pb-In-Sn-Cd-Ga-Ce-Cu-	10,0 — 11,0	7,0 — 10,0	8,0 — 9,0	9,0 — 11,0

* АОК — алюмооксидная керамика. Состав пасты, мас. %: (In — 19,1; Sn — 8,3; Pb — 22,6; Bi — 44,7; Cd — 5,3; жидкая матрица — 45 %) + 55 % Cu; температура плавления матрицы — 47 °С.

Время затвердевания шестикомпонентной матрицы (Bi-Pb-In-Sn-Cd-Ga) с медным порошком (60 %) при температуре 70 °С составляет 100 ч, а при 150 °С для аналогичного состава — 10 ч. Соединения изделий из стекла (К-8) с деталями из кобальта (29НК) или титана (ВТ-5) в изделиях радиоэлектронной аппаратуры успешно работают в диапазоне температур от -60 до +500 °С. Механическая прочность на отрыв соединений стекла и керамики составляет ~ 150 кг/см², а на разрыв соединенных металлов — 780 кг/см². Удельное электросопротивление приведенных составов, а также составов с порошками

из сплавов меди с оловом, серебром, кобальтом измеряли четырехзондовым методом в ультратермостате: оно изменяется в пределах $(90-180) \cdot 10^{-8}$ Ом·м, а температурный коэффициент — $(7,8-10,0) \cdot 10^{-4}$ мкм·см/град. Для вакуумплотных соединений лучшей температурой термообработки является температура не выше 120 °С. Пористость соединительного шва при этом была на много ниже 3 %. Повышение химической активности путём введения редкоземельного элемента (церия) не только улучшает значения прочности на отрыв образцов, но и снижает температуру термообработки (на 10–20 °С) и продолжительность экспозиции образцов (на 3–7 ч) в термостате. Этот факт имеет значение, например, при использовании в соединениях волоконно-оптических кабелей с защитными эпоксиакрилатными покрытиями, некоторых полупроводников, пьезокерамики, ряда термоэлектрических материалов и др. Важной характеристикой паяного шва является температура распая, определяемая нами при скорости нагревания 8 грд./с и растягивающем напряжении 0,2 г/мм². Температура распая независимо от температуры затвердевания для приведенных составов (см. табл. 2) равна 740 ± 10 °С. Стендовые испытания полупроводниковых термомодулей проводили на тепловом стенде. Прочность и герметичность швов соединений полупроводниковых термомодулей испытывали с помощью воздействия линейных нагрузок (до 20 г), вибрационных (в диапазоне до 4900 Гц), одиночных ударов (100 г), тепло- и холодоустойчивости (от +125 до -60 °С). Соединения термомодулей этими составами выдержали испытания в указанных условиях [4]. Нанесение на основание термомодулей утолщенных слоёв ДТК позволяет компенсировать разновысотность «столбиков» термоэлементов в модуле. Перспективным является применение ДТК для запайки микрокамер в системе геттер — вакуумный прибор до периода активации геттерной пленки [5]. Герметичность швов проверяли давлением гелия до 4 атм в температурном интервале от комнатной до 500 °С на соединениях кварца и ситалла с молибденовым корпусом. При этом учитывали натекание газа за счёт газоотделения со стенок (например, из ситалла при температуре до 500 °С выделялось в количествах 10⁻⁶ л. мм рт. ст./см²: CO₂ — 26,1; (CO + N₂) — 30,5; CH₄ — 27,3; H₂O — 5,7; SnHn — 7,4; C₂H₂ — 1,6; H₂ — 1,2). Установлено, что натекание гелия через шов в соединениях разнородных материалов не превышает натекания этого газа через стенку кварца (КВ) толщиной 1 мм, обработанного по классу точности 14. Предложенные составы ДТК позволяют гарантировать в области герметизации волоконно-оптических линий связи значения герметичности при давлении воды до 6,0 МПа в течение 3 ч при температуре 20–25 °С после воздействий: при выдержке -50 и +50 °С (по 3 ч) с последующим термоциклированием. Герморазъёмы оптико-волоконных кабелей в наконечниках из ковара и нержавеющей стали показывают отсутствие разгерметизации при воздействии давления до 10 атм гелия и остаточном давлении 10⁻⁵ мм рт. ст. В месте соединения кварцевого волокна к поверхности ДТК герметизирующий состав обладает большей отражающей способностью вследствие высокой адгезии к поверхности кварца, что улучшает характеристики линии связи. Значения пористости соединений и герметичности соединений в зависимости от температуры отжига для двух видов стекла приведены в табл. 3. Использование не сфероподобных порошков (автоклавного медного с удельной поверхностью от 290 до 1140 см²/г, насыпным весом от 1,06 до 2,8 г/см³ [6]) с этими жидкими матрицами приводит к снижению содержания медного порошка в пасте и температуры распая (до 580–600 °С), увеличению пористости шва и натеканию газа, а также к существенному повышению механической прочности на срез (до 50 кг/см²).

Таблица 3

Зависимость герметичности соединений стекла
 с коваром и двумя стеклами при 150 °С

Соединяемый материал	Температура отжига, °С	Пористость шва ДТК, %	Герметичность	
			Па	Торр
Стекло б/с-ковар	100	4,8	0,14	10 ⁻⁵
-//-	200	8,2	1,4·10 ²	10 ⁻²
Стекло н/к-ковар	100	5,2	0,14	10 ⁻⁵
-//-	250	9,4	1,4·10 ²	10 ⁻²
Стекло б/с-стекло б/с	100	4,6	0,14	10 ⁻⁵
-//-	200	8,0	1,4·10 ²	10 ⁻²

Примечание. б/с — боросиликатное стекло; н/к — натрий-калиевое стекло.

Важной характеристикой при соединении разнородных материалов является коэффициент термического расширения. Измерения проводили dilatометрическим методом на образцах диаметром 5 мм и высотой 10 мм в интервале до 150 °С и скорости нагрева 1,0 град/мин с использованием кварцевого пьезодатчика и автоматической регистрацией кривой деформации. Установлена линейная зависимость изменения длины от температуры. Для приведенных выше составов коэффициент линейного термического расширения лежит в интервале $(15-25) \cdot 10^{-6}$ град⁻¹ и существенно зависит от температуры термообработки для затвердевания. Введение в состав ДТК диоксида кремния (SiO₂) позволяет варьировать коэффициент термического расширения в интервале от $14 \cdot 10^{-6}$ (для состава Ga-In-Sn-Ag-Cu-10 % SiO₂) до $24,4 \cdot 10^{-6}$ (для 16,1Bi-8,0Pb-8,0In-4,4Sn-2,5Cd-1,1Ga-60,0Cu) град⁻¹. Замена медного порошка на железный также снижает коэффициент термического расширения состава до $13,2 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹.

Большой объём исследований был проведен на образцах из титана (BT-23) и нержавеющей стали (марки X18H10T) для заделки дефектов литья типа пор в подготовленных изделиях после прохождения окончательной механической обработки. Крышки после «залечивания» испытывались на герметичность давлением 190 кгс/см². Гарантия неизменности поверхности после заделки пор и раковин 18 лет. Рекомендованы составы, мас. %: Bi 16,1–18,1; Pb 8,0–9,0; In 8,0–9,0; Cd 2,5–2,6; Sn 4,4–5,0; Ga 1,0–1,3; Cu 60–55 (точность взвешивания $\pm 0,05$ г). Временное сопротивление разрыву (не менее 35 МПа) определялось на образцах-свидетелях размером $4 \times 4 \times 4$ мм, выполненных на тех же составах. Хранение приготовленных композиций в твердом состоянии при комнатной температуре не более одной недели. Растворимость галлия в сплаве Вуда (мас. %: 50,0-Bi; 25,0-Pb; 12,5-Sn; 12,5-Cd при 20 °С) равна $0,75 \pm 0,05$ % [7]. Многокомпонентные составы с низким содержанием галлия (например, Bi — 19,7; Pb — 9,8; In — 9,8; Sn — 5,4; Cd — 2,8; Ga — 1,3; Ni — 13,3; Cu — 37,9) можно использовать для соединений в виде ленты, которую готовят прокаткой на вальцах с использованием фторопластовых пластин.

Матрица на основе галлиевого сплава

В отличие от бинарных систем галлия в системе Ga-In-Sn при температурах, близких к плавлению, установлено существенное взаимодействие между компонентами [8, 9]. Плавление эвтектического состава (76,0-Ga; 12,5-Sn; 20,5-In) происходит при температуре 10,6 °С, причём сплав легко переохлаждается. Галлий хорошо смачивает многие металлы и сплавы, и этим можно воспользоваться путем электрохимического осаждения его на электропроводящие поверхности. Электрохимическое галлирование можно проводить из щелочного натрий-галлатного раствора (NaOH 50–180, Ga 10–60 г/дм³) или сернокислого электролита (Ga₂(SO₄)₃ — 120–200; Na₂SO₄ — 150–190; H₂SO₄ до 55 г/дм³). Режим работы электролизера: температура 30–50 °С, плотность тока подбирается визуально, чтобы за определённое время получить нужное покрытие, анодом могут служить галлий, никель или нержавеющая сталь. Избыточный галлий стекает на дно электролизера. Для соединений ДТК деталей удобно использовать состав, мас. %: Ga — 23,4; Sn — 4,4; In — 7,2; Cu — 65. Время технологичности пасты до 1 ч. Приготовленную пасту в ампуле амальгамосмесителя можно разделить на небольшие порции и заморозить при температуре -5 ... -10 °С. Замороженная паста может сохраняться при этой температуре в течение нескольких недель. Использование замороженной пасты осуществляется после её прогрева при температуре 40–50 °С. Если поверхность соединяемых деталей предварительно не галлировалась, то смачивание проводится небольшим количеством приготовленной пасты с помощью ультразвукового паяльника или специального инструмента (вручную). Наносимый слой пасты должен покрывать деталь равномерно. Смешение порошка Cu + Sn (ТУ 48-1318-03-89) с частицами < 40 мкм и матрицы сплава (Ga-In-Sn) приводит к образованию ИМС CuGa₂, олово выделяется в виде отдельной фазы с образованием кристаллов размером меньше 1 мкм. Если пасту не подвергать термообработке, то через 2–3 ч после смешения появляется промежуточная фаза твёрдого раствора галлия в олове, которая через 5–6 ч исчезает с образованием конечного продукта — In₃Sn. Взаимодействие твёрдого раствора индия в меди с матрицей через несколько часов даёт фазу InSn₄, кристаллизующуюся монокристаллами. Активация состава [3] позволяет получать материал, пригодный для пломбирования жевательной группы зубов в стоматологии (патент РФ № 2024251). Предложенный материал «Металлодент-С» обладает хорошими адгезионными свойствами и прочностью, превышающей пределы пломбировочных амальгам (Degussa, Германия; ССТА-01, РФ). Прочность «Металлодента-С» через 1 ч — 160 МПа, через 24 ч — 400 МПа.

Состав ДТК можно привести к нужному коэффициенту термического расширения путём введения наполнителей с низким КТР, например циркония или гафния (их КТР $5,1-5,8 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹). Соединения диванодатов меди или цинка обуславливают отрицательный или близкий к нулевому объёмы

термического расширения в интервале температур от 20 до 400 °С (патент РФ №2438844). Сжатие и разворот ванадий-кислородных диортогрупп сопровождается распрямлением зигзагообразных металл-кислородных цепочек при неизменных расстояниях между слоями, что и является причиной аномального КТР [10]. Следовательно, КТР составов ДТК можно менять в широком интервале, однако механические свойства неразъёмного соединения при введении большого количества наполнителя значительно снижаются. Добавка 16,7 мас. % $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ в состав пасты снижает микротвердость (HV) шва на 140 ед. тв. [11].

Выводы

Экспериментально показана перспективность различных направлений использования диффузионно-твердеющих композиций на основе жидкой металлической матрицы из многокомпонентных сплавов цветных металлов с порошками меди, её сплавов и рядом наполнителей. На основе более легкоплавкой матрицы из галлиевых сплавов и порошков медных сплавов, подвергнутых механохимическому синтезу, получены стоматологические пломбировочные материалы, отличающиеся от амальгам нетоксичностью и более высокими адгезионными и механическими свойствами. Предлагаемые наполнители в ДТК позволяют изменять коэффициент термического расширения в широком интервале, что даёт возможность значительно снизить термические напряжения при соединениях разнородных материалов.

Список источников

1. Яценко С. П., Пасечник Л. А., Скачков В. М., Рубинштейн Г. М. Галлий: Технологии получения и применение жидких сплавов: монография. М.: РАН, 2020. 344 с.
2. Беккерт М., Клемм Х. Способы металлографического травления: справочник. М.: Metallurgia, 1988. 400 с.
3. Григорьева Т. Ф., Барина А. П., Ляхов Н. З. Механохимический синтез в металлических системах. Новосибирск: Параллель, 2008. 311 с.
4. Новиков А. И., Яценко С. П. Пайка полупроводниковых термомодулей композиционными припоями // Сб. тр. Пермского ун-та «Химия, технология и промышленная экология неорганических материалов». Пермь, 2003. № 6. С. 134–140.
5. Chuntunov K. A., Yatsenko S. P. Recent Patents on Materials Science. Bentham Sci. Publishers. 2013, 6, p. 29–39.
6. Кобжанов Л. С., Курбатов А. П., Романов Г. А. Влияние состава электролита и температуры на электроосаждение порошков меди // Промышленность Казахстана. 2005. № 3 (30). С. 80–81; № 5 (32). С. 78–79.
7. Стельмах С. И. Физико-химические исследования легкоплавких сплавов индия и галлия: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИОНХ, 1974. 36 с.
8. Яценко С. П. Галлий: Взаимодействие с металлами. М.: Наука, 1974. 229 с.
9. Яценко С. П., Хаяк В. Г. Композиционные припои на основе легкоплавких сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 186 с.
10. Ротермель М. В., Красненко Т. И., Петрова С. А., Захаров Р. Г. Термоактивные преобразования стабильных и метастабильных модификаций пированадата меди // Ж. неорган. химии. 2009. Т. 54, № 1. С. 22–26.
11. Яценко С. П., Скачков В. М. Способ бесфлюсовой пайки разнородных материалов // Ж. прикладной химии. 2011. Т. 84, вып. 11. С. 1917–1918.

References

1. Yatsenko S. P., Pasechnik L. A., Skachkov V. M., Rubinshtein G. V. *Gallii: Tehnologii polucheniya i primeneniye zidkikh splavov* [Technologies for the production and application of liquid alloys]. Moscow, RAS Publ., 2020, 344 p. (In Russ.).
2. Beckert M., Klemm H. *Sposoby metallograficheskogo travleniya* [Methods of metallographic etching]. Moscow, Metallurgy, 1988, 400 p. (In Russ.).
3. Grigor'eva T. F., Barinova A. P., Lyahov N. Z. *Mekhanohimicheskij sintez v metallicheskih sistemah*. [Mechanochemical synthesis in metal systems]. Novosibirsk, Parallel, 2008, 311 p. (In Russ.).
4. Novikov A. I., Yatsenko S. P. *Paika poluprovodnikovih termomodulei kompozitsionnymi pripoyami* [Soldering of semiconductor thermomodules with composite solders]. *Sb. tr. Permskogo un-ta "Himiya, tekhnologiya i promyshlennaya ekologiya neorganicheskikh materialov"* [Proceedings of Perm University "Chemistry, technology and industrial ecology of inorganic materials"]. Perm, 2003, no. 6, pp. 134–140. (In Russ.).
5. Chuntunov K. A., Yatsenko S. P. Recent Patents on Materials Science. Bentham Sci. Publishers, 2013, 6, pp. 29–39.
6. Kobzhanov L. S., Kurbatov A. P., Romanov G. A. *Vliyanie sostava elektrolita i temperatury na elektroosagdeniye poroshkov medi* [Influence of electrolyte composition and temperature on electrodeposition of copper powders]. *Promyshlennost' Kazahstana* [Industry of Kazakhstan], 2005, no. 3 (30), pp. 80–81; no (32), pp. 78–79. (In Russ.).
7. Stelmakh S. I. *Fiziko-khimicheskie issledovaniya legkoplavkikh splavov indiya i galliya* [Physico-chemical studies of low-melting alloys of indium and gallium]: autoref. dis. cand. chemical sciences [Abstract dissertation. PhD. chemical Sciences]. Kyiv, IONX, 1974, 36 p.
8. Yatsenko S. P. *Gallij. Vzaimodejstvie s metallami* [Gallium: Interaction with metals]. Moscow, Nauka, 1974, 220 p. (In Russ.).
9. Yatsenko S. P., Hayak V. G. *Kompozitsionnye pripoi na osnove legkoplavkikh splavov* [Composite solders based on low-melting alloys]. Yekaterinburg, Ural Branch of RAS Publ., 1997, 186 p. (In Russ.).

10. Rotermel' V. M., Krasnenko T. I., Petrova S. A. etc. Termoaktivnye preobrazovaniya stabil'nyh i metastabil'nyh modifikacij pirovanadata medi [Thermoactive transformations of stable and metastable modifications of copper pyrovanadate]. *Zhurn. neorgan. himii* [Journal of inorganic chemistry], 2009, vol. 54, no 1, pp. 22–26. (In Russ.).
11. Yatsenko S. P., Skachkov V. M. *Sposob besflyusovoj pajki raznorodnyh materialov* [A method of flux-free soldering of dissimilar materials]. *Zh. prikladnoj himii* [Journal of applied chemistry], 2011, vol. 84, iss. 11, pp. 1917–1919. (In Russ.).

Информация об авторах

И. С. Медянкина — научный сотрудник;

В. М. Скачков — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

Л. А. Пасечник — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;

Н.А. Сабирзянов — доктор технических наук, главный научный сотрудник.

Information about the authors

I. S. Medyankina — Researcher;

V. M. Skachkov — Ph. D., Senior Researcher;

L. A. Pasechnik — Ph. D., Leading Researcher;

N. A. Sabirzyanov — Dr. Tc., chief Scientific Officer.

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 544.77
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.031

ЭКСТРАГЕНТСОДЕРЖАЩИЕ МИКРОЭМУЛЬСИИ КАК НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СРЕДЫ ДЛЯ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Наталья Михайловна Мурашова

*Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия,
namur_home@mail.ru, ORCID 0000-0003-1284-5302*

Аннотация

Предложен метод извлечения металлов из частиц твёрдой фазы с помощью экстрагентсодержащих микроэмульсий, изучены его особенности на модельной системе с CuO. Показано, что метод микроэмульсионного выщелачивания пригоден для извлечения цветных металлов из различных видов рудного и вторичного техногенного сырья, а экстрагентсодержащие микроэмульсии на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия и додецилсульфата натрия являются перспективными функциональными наноматериалами для гидрометаллургии.

Ключевые слова

микроэмульсии, экстрагенты, выщелачивание, цветные металлы, медь, ди-(2-этилгексил)фосфат натрия, додецилсульфат натрия, наноструктурированные среды

Для цитирования:

Мурашова Н. М. Экстрагентсодержащие микроэмульсии как наноструктурированные среды для выщелачивания цветных металлов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 167–171. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.031

Original article

EXTRACTANT-CONTAINING MICROEMULSIONS AS NANOSTRUCTURED MEDIA FOR THE LEACHING OF NON-FERROUS METALS

Nataliya Mikhailovna Murashova

*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia,
namur_home@mail.ru, ORCID 0000-0003-1284-5302*

Abstract

A method for extracting metals from solid phase particles using extractant-containing microemulsions is proposed, and its features are studied on a model system with CuO. It is shown that the microemulsion leaching method is suitable for the extraction of non-ferrous metals from various types of ore and secondary technogenic raw materials, and extractant-containing microemulsions based on sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate and sodium dodecyl sulfate are promising functional nanomaterials for hydrometallurgy.

Keywords

microemulsions, extractants, leaching, non-ferrous metals, copper, sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate, sodium dodecyl sulfate, nanostructured media

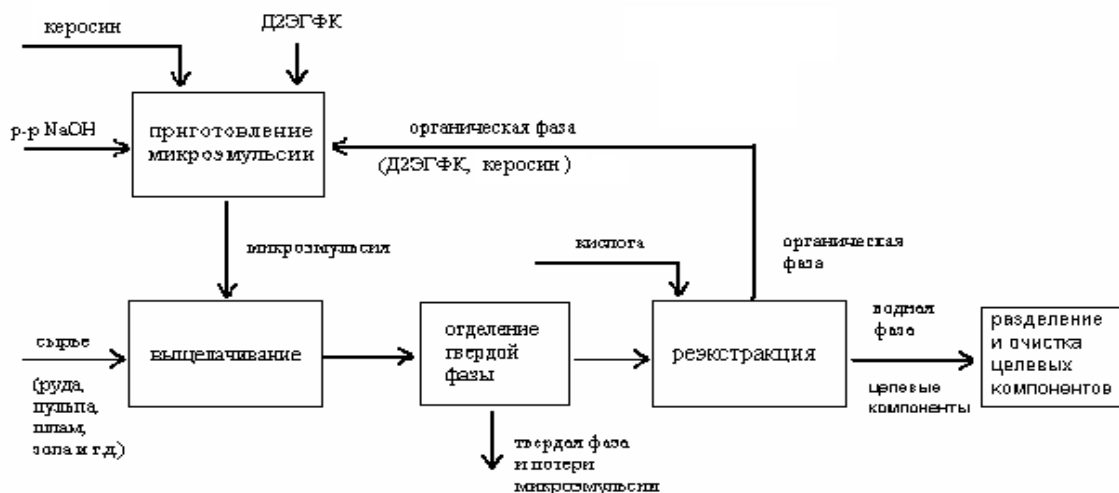
For citation:

Murashova N. M. Extractant-containing microemulsions as nanostructured media for the leaching of non-ferrous metals // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 167–171. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.031

Самоорганизующиеся наноструктуры поверхностно-активных веществ (ПАВ), такие как мицеллы, микроэмульсии (МЭ) и лиотропные жидкие кристаллы, являются перспективными средами для химической технологии, число научных публикаций по этой теме постоянно возрастает [1]. Они являются термодинамически устойчивыми, образуются самопроизвольно, что существенно облегчает промышленное получение таких структур с хорошо воспроизводимыми свойствами. МЭ содержат водную и масляную фазы, они могут способствовать лучшей совместимости полярных и неполярных веществ, играя роль универсального растворителя. На основе МЭ можно создать функциональные наноматериалы путем введения в их состав реагентов (например, экстрагентов, реагентов для химических реакций и т. д.). Такие материалы могут использоваться для решения задачи по созданию новых энерго- и ресурсоэффективных технологий, в том числе для выделения и разделения веществ в химической технологии и гидрометаллургии.

Метод выщелачивания металлов с помощью экстрагентсодержащих МЭ

Был предложен метод извлечения металлов из частиц твёрдой фазы с помощью экстрагентсодержащих МЭ, содержащих капли водной фазы размером в несколько нм [2, 3]. Метод микроэмульсионного выщелачивания предполагает извлечение металлов из природного или техногенного сырья (концентратов, шламов, зол, пылей и т. д.) путём его контакта с экстрагентсодержащей МЭ. После выщелачивания твёрдая фаза отделяется и целевые компоненты реэкстрагируются при введении минеральной кислоты (рисунок).



Обобщенная технологическая схема микроэмульсионного выщелачивания [3, 4]

Главным достоинством микроэмульсионного выщелачивания является селективное извлечение целевых компонентов и их включение в капли МЭ (экстракция) уже на стадии обработки твердой фазы (выщелачивания), то есть совмещение выщелачивания и экстракции в одном процессе и в одном аппарате, что дает возможность создания энерго- и ресурсосберегающих технологий. Селективность извлечения целевых компонентов будет обеспечиваться селективностью экстрагента, входящего в состав МЭ. Поэтому можно избежать перехода в жидкую фазу веществ, которые не растворяются в водной фазе МЭ и плохо экстрагируются введенным в МЭ экстрагентом, например соединений кремния. Кроме того, процесс выщелачивания проводится без концентрированных минеральных кислот и щелочей при сравнительно невысоких температурах.

Извлечение металлов с помощью экстрагентсодержащей МЭ отличается от известного способа экстракционного выщелачивания (обработки руды экстрагентом или раствором экстрагента в органическом растворителе) [5]. В этом случае экстрагирование производится из предварительно обработанного концентрированной кислотой материала, то есть стадии выщелачивания и экстракции не совмещаются. Микроэмульсионное выщелачивание отличается и от известных способов жидкостной экстракции металлов с помощью обратных мицелл или МЭ (мицеллярной экстракции) [6]. При извлечении таким способом в системе присутствуют две жидкие фазы (водная и микроэмульсионная), т.е. извлечение производится в системе «жидкость — жидкость», а не «жидкость — твердое». Метод микроэмульсионного выщелачивания отличается также от способов извлечения веществ из твердой фазы в сверхкритические флюиды, сжиженные газы или глубокие эвтектические растворители [7–9].

Выщелачивание с помощью МЭ на основе ди-(2-этилгексил)фосфата натрия

Для разработки функциональных наноматериалов для выделения и разделения соединений металлов перспективными являются обратные МЭ на основе солей известного промышленного экстрагента ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК), например ди-(2-этилгексил)фосфата натрия (Д2ЭГФNa).

На модельной системе с CuO (порошок со средним размером частиц 23 ± 3 мкм) было изучено влияние концентрации Д2ЭГФК и условий проведения процесса на извлечение ионов меди в обратную МЭ Д2ЭГФNa в керосине [10]. МЭ содержала в органической фазе 1,6 моль/л Д2ЭГФNa. Процесс проводили при соотношении Т : Ж = 1 : 50, при механическом перемешивании (вращательное движение колбы с частотой 200 об/мин и амплитудой 4 мм); условия перемешивания соответствовали режиму, при котором

скорость выщелачивания не зависит от скорости перемешивания суспензии, не наблюдается осаждения твердой фазы и разбрызгивания МЭ. Удельная электропроводность и гидродинамический диаметр капель МЭ за 5 ч выщелачивания изменялись незначительно. Для МЭ с начальным содержанием Д2ЭГФК в органической фазе 0,3 моль/л и соотношением молярных концентраций воды и Д2ЭГФNa $W = 25$ гидродинамический диаметр капель до выщелачивания составил $8,9 \pm 0,8$ нм, после выщелачивания — $9,0 \pm 0,8$ нм.

Была изучена зависимость концентрации меди в МЭ от температуры выщелачивания в диапазоне T от 40 до 80 °С. По полученным данным было рассчитано значение эффективной энергии активации, оно составило 35,4 кДж/моль. На основании величины эффективной энергии активации можно полагать, что процесс протекает в смешанном режиме и его общая скорость зависит как от скорости химической реакции, так и от скорости диффузионных процессов. Скорость микроэмульсионного выщелачивания существенно возрастает при повышении концентрации Д2ЭГФК в МЭ от 0,1 до 0,3 моль/л (в органической фазе); в отсутствие экстрагента скорость извлечения крайне низкая. Можно предположить, что вклад реакции оксида меди с Д2ЭГФNa в общий процесс извлечения меди является несущественным, CuO реагирует с Д2ЭГФК. В системе, содержащей избыток CuO и МЭ с начальной концентрацией Д2ЭГФК, равной 0,070 моль/л, равновесная концентрация меди в МЭ была 0,349 моль/л, равновесие достигалось за 32 ч. Это соответствует соотношению $\text{Cu}:\text{Д2ЭГФК} = 1 : 2$, то есть образованию средней соли $\text{Cu}(\text{Д2ЭГФ})_2$; извлечение меди будет происходить согласно уравнению: $\text{CuO}_{(\text{тв})} + 2 \text{Д2ЭГФК}_{(\text{мэ})} = \text{Cu}(\text{Д2ЭГФ})_{2(\text{мэ})} + \text{H}_2\text{O}$.

Было проведено сравнение кривых извлечения меди с помощью МЭ, содержащих Д2ЭГФК и трибутилфосфат (ТБФ) [11]. Для проведения выщелачивания металлов из оксидного сырья в состав МЭ, содержащей нейтральный экстрагент ТБФ, нужно дополнительно ввести кислоту, которая будет образовывать соли с извлекаемым металлом, например уксусную. Для МЭ, содержащей ТБФ без уксусной кислоты, показана низкая скорость извлечения; концентрация меди в микроэмульсии через 5 ч составила примерно $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что на порядок ниже, чем для МЭ с Д2ЭГФК и с ТБФ + CH_3COOH . Извлечения меди в растворы экстрагентов (Д2ЭГФК или ТБФ + CH_3COOH) в керосине не наблюдалось, концентрация меди через 5 ч не превышала $0,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л [11].

Преимущество выщелачивания с помощью наноструктурированной среды (экстрагентсодержащей МЭ) по сравнению с молекулярным раствором экстрагента можно объяснить наличием в МЭ водной фазы. Образующаяся при реакции вода солубилизируется в каплях МЭ. Экстрагируемое соединение располагается на межфазной границе так, что полярная «голова» молекулы оказывается в водном окружении, а неполярный «хвост» контактирует с неполярной фазой. Поэтому при переносе металла в МЭ не требуется затрат энергии на дегидратацию иона металла, в отличие от классической жидкостной экстракции.

В качестве примера практического применения было изучено выщелачивание меди, кобальта, никеля и железа из окисленного кобальто-медного концентрата с помощью экстрагентсодержащих МЭ Д2ЭГФNa [11]. Концентрат содержал следующие элементы (мас. %): Co — 8,3; Cu — 1,1; Ni — 0,7; Fe — 10,0; Si — 32,4; Al — 0,6; Mn — 0,4; Zn — 0,04; Pb — 0,03; As — 0,01; S — 0,3. Основными минеральными фазами в составе концентрата были (по данным РФА): силикат натрия-магния $\text{Na}_2\text{MgSiO}_4$, триклинный SiO_2 , тетрагональный SiO_2 , ферросилит FeSiO_3 , алюмосиликат натрия $\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}$, силикат железа $\text{Fe}_7\text{SiO}_{10}$. Выщелачивание проводили при $T = 80$ °С, соотношении $T : \text{Ж} = 1 : 50$ и сочетании механического перемешивания (1000 об/мин) и воздействия ультразвука (22 кГц, 26,2 Вт на объем 80 мл). Установлено, что выщелачивание металлов с помощью МЭ, содержащих Д2ЭГФК и ТБФ + CH_3COOH , протекает сходным образом. По убыванию концентраций в МЭ металлы можно расположить: Co, Cu, Fe, Ni. По степеням извлечения металлы располагаются: $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Fe}$ для обеих исследованных МЭ. При выщелачивании с помощью МЭ, содержащей в органической фазе 0,3 моль/л Д2ЭГФК и 1,6 моль/л Д2ЭГФNa, было показано сочетание высокой степени извлечения Cu (72,1 % за 5 ч) с селективностью выщелачивания, степень извлечения Fe не превышала 0,5 %. Низкая степень извлечения железа объясняется, возможно, низкой скоростью и многостадийностью процесса его экстракции с помощью Д2ЭГФК [12], а также присутствием части железа в виде Fe(II), которое Д2ЭГФК экстрагируется хуже, чем Fe(III) [13].

Было изучено микроэмульсионное выщелачивание меди из образца гальванического шлама (содержание меди 84 г/кг шлама, влажность 30 %), полученного при обработке сточных вод гальванического производства известковым молоком $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [14]. Соотношение твердой и жидкой фаз изменялось от 1 : 100 до 1 : 10. За 5 ч выщелачивания при механическом перемешивании достигаются следующие степени

извлечения: Т : Ж = 1 : 100 — 47,6 %; Т : Ж = 1 : 50 — 44,6 %; Т : Ж = 1 : 20 — 32,1 %; Т : Ж = 1 : 10 — 31,0 %. Концентрация меди в МЭ после выщелачивания в течение 5 ч при Т : Ж = 1 : 10 составляла более 0,04 моль/л (более 2,5 г/л.) Такие концентрированные по меди МЭ могут подвергаться дальнейшей переработке.

Выщелачивание с помощью МЭ на основе додецилсульфата натрия

В процессе микроэмульсионного выщелачивания можно применять МЭ на основе ПАВ, которые промышленно производятся в больших объемах, таких как додецилсульфат натрия. На модельной системе с CuO показана возможность применения обратной МЭ в системе додецилсульфат натрия — бутанол-1 — экстрагент — керосин — вода, содержащей экстрагенты капроновую кислоту, Д2ЭГФК, смесь ТБФ и уксусной кислоты, для выщелачивания цветных металлов из оксидного сырья. Наиболее высокие степени извлечения меди достигались при содержании в МЭ 2,0 моль/л капроновой кислоты или 0,25 моль/л ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты; размер капель МЭ был $5,6 \pm 0,8$ нм и $9,6 \pm 0,6$ нм соответственно, в ходе выщелачивания он практически не менялся [15]. Было рассмотрено применение МЭ в системе додецилсульфат натрия — бутанол-1 — экстрагент — керосин — вода для микроэмульсионного выщелачивания цветных металлов на модельной системе из смеси оксидов — CuO, NiO, CoO, MnO, Fe₂O₃. В качестве экстрагентов для извлечения металлов применяли капроновую кислоту, смесь олеиновой и уксусной кислот, смесь капроновой и олеиновой кислот, уксусную кислоту. Наилучшие результаты показала МЭ, содержащая в органической фазе 2,0 моль/л капроновой кислоты: за 5 ч выщелачивания степень извлечения меди превышала 40 %. Наблюдалась селективность извлечения цветных металлов по сравнению с железом, по степеням извлечения металлы распределялись следующим образом: Cu > Mn > Co > Ni > Fe [16].

Таким образом, было продемонстрировано, что метод микроэмульсионного выщелачивания пригоден для извлечения цветных металлов из различных видов рудного и вторичного техногенного сырья, а экстрагентсодержащие МЭ на основе Д2ЭГФНа и додецилсульфата натрия являются перспективными функциональными наноматериалами для гидрометаллургии.

Список источников

1. Мурашова Н. М., Купцова М. Ю. Мицеллы, микроэмульсии и лиотропные жидкие кристаллы как перспективные функциональные наноматериалы для химической технологии // Химическая промышленность сегодня. 2019. № 6. С. 64–69.
2. Юртов Е. В., Мурашова Н. М. Способ извлечения металлов из твердофазного сырья: Патент РФ № 2349652 от 17.03.2007.
3. Юртов Е. В., Мурашова Н. М. Выщелачивание металлов экстрагент-содержащими микроэмульсиями // Химическая технология. 2010. № 8. С. 479–483.
4. Мурашова Н. М., Юртов Е. В. Современное состояние и перспективы исследований структурообразования в экстракционных системах с соединениями металлов // Теоретические основы химической технологии. 2022. Т. 56, № 1. С. 56–71.
5. Скоробаров Д. И., Бучихин Е. П., Жилин Ю. С., Бочкарев В. М. Способ экстракционного извлечения металлов из руд и концентратов: Патент РФ № 2207387 от 04.07.2001.
6. Bauer D., Komornicki J., Tellier J. Process of liquid–liquid extraction of metals, with the aid of a microemulsion, from an aqueous solution: Patent US № 4555343 от 26.11.1985.
7. Chen Y., Mariba E. R. M., Van Dyk L., Potgieter J. H. A review of non-conventional metals extracting technologies from ore and waste // International Journal of Mineral Processing. 2011. Vol. 98, № 1–2. P. 1–7.
8. Manjare S.D., Dhingra K. Supercritical fluids in separation and purification: A review // Materials Science for Energy Technologies. 2019. Vol. 2, No 3. P. 463–484.
9. Farooq M. Q., Abbasi N. M., Anderson J. L. Deep eutectic solvents in separations: Methods of preparation, polarity, and applications in extractions and capillary electrochromatography // Journal of Chromatography A. 2020. Vol. 1633. P. 461613.
10. Мурашова Н. М., Левчишин С. Ю., Юртов Е. В. Извлечение ионов меди (II) из оксида наноструктурированным реагентом — микроэмульсией ди-(2-этилгексил)фосфата натрия // Химическая технология. 2012. № 1. С. 19–25.
11. Murashova N. M., Levchishin S. Yu., Yurtov E. V. Leaching of metals with microemulsions containing bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid or tributylphosphate // Hydrometallurgy. 2018. Vol. 175. P. 278–284.
12. Solvent Extraction Principles and Practice. Rydberg J., Cox M., Musikas C., Choppin G. R. (Editors). Marcel Dekker. New York, Basel. 2004. 723 p.
13. Cicci D., Mason L. R., Harvie D. J. E., Perera J. M., Stevens G. W. Extraction kinetics of Fe (III) by di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid using a Y–Y shaped microfluidic device // Chemical Engineering Research and Design. 2014. Vol. 92. P. 572–580.
14. Мурашова Н. М., Левчишин С. Ю., Юртов Е. В. Микроэмульсии с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой для выщелачивания цветных металлов из шламов // Химическая технология. 2011. № 7. С. 405–410.
15. Полякова А. С., Мурашова Н. М., Юртов Е. В. Микроэмульсии в системах додецилсульфат натрия — бутанол-1 — экстрагент — керосин — вода для извлечения цветных металлов из оксидного сырья // Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93, № 2. С. 249–256.
16. Дронова Е. К., Мурашова Н. М. Выщелачивание тяжелых цветных металлов и железа с помощью микроэмульсий додецилсульфата натрия, содержащих экстрагент // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36, № 9. С. 119–122.

References

1. Murashova N. M., Kuptsova M. Yu. Micelly, mikroemul'sii i liotropnye zhidkie kristally kak perspektivnye funktsional'nye nanomaterialy dlya himicheskoy tekhnologii [Micelles, microemulsions and lyotropic liquid crystals as perspective functional nanomaterials for chemical technology]. *Himicheskaya promyshlennost' segodnya* [Chemical Industry Today], 2019, no. 6, pp. 64–69. (In Russ.).
2. Yurtov E. V., Murashova N. M. *Sposob izvlecheniya metallov iz tverdogaznogo syr'ya* [Method of metal recovery from solid-phase raw-materials]. Patent RU 2349652, 03.20.2009. (In Russ.).
3. Yurtov E. V., Murashova N. M. Leaching of metals with extractant-containing microemulsions. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2011, vol. 45, no. 5, pp. 726–730.
4. Murashova N. M., Yurtov E. V. State of the Art and Prospects for Studies of Structure Formation in Extraction Systems with Metal Compounds. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2022, vol. 56, no. 1, pp. 53–68.
5. Skorovarov D. I., Buchihin E. P., Zhilin Yu. S., Bochkarev V. M. *Sposob ekstrakcionnogo izvlecheniya metallov iz rud i koncentratov* [Method of extraction recovery of metals from ores and concentrates]. Patent RU 2207387, 07.04. 2001. (In Russ.).
6. Bauer D., Komornicki J., Tellier J. Process of liquid–liquid extraction of metals, with the aid of a microemulsion, from an aqueous solution. Patent US 4555343, 11.26.1985.
7. Chen Y., Mariba E. R. M., Van Dyk L., Potgieter J. H. A review of non–conventional metals extracting technologies from ore and waste. *International Journal of Mineral Processing*, 2011, Vol. 98, No. 1–2, pp. 1–7.
8. Manjare S. D., Dhingra K. Supercritical fluids in separation and purification: A review. *Materials Science for Energy Technologies*, 2019, vol. 2, no. 3, pp. 463–484.
9. Farooq M. Q., Abbasi N. M., Anderson J. L. Deep eutectic solvents in separations: Methods of preparation, polarity, and applications in extractions and capillary electrochromatography. *Journal of Chromatography A*, 2020, vol. 1633, pp. 461613.
10. Murashova N. M., Levchishin S. Yu., Yurtov E. V. Izvlechenie ionov medi (II) iz oksida nanostrukturirovannym reagentom — mikroemul'siej di-(2-etilgeksil)fosfata natriya [Copper leaching from CuO by nanostructured reagent — microemulsion of sodium bis-(2-ethylhexyl)phosphate]. *Khimicheskaya Tekhnologiya* [Chemical Technology], 2012, no. 1, pp. 19–23. (In Russ.).
11. Murashova N. M., Levchishin S. Yu., Yurtov E. V. Leaching of metals with microemulsions containing bis-(2-ethylhexyl)phosphoric acid or tributylphosphate. *Hydrometallurgy*, 2018, Vol. 175, pp. 278–284.
12. *Solvent Extraction Principles and Practice*. Rydberg J., Cox M., Musikas C., Choppin G. R. (Editors). Marcel Dekker. New York, Basel, 2004, 723 p.
13. Ciceri D., Mason L.R., Harvie D. J. E., Perera J. M., Stevens G. W. Extraction kinetics of Fe (III) by di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid using a Y–Y shaped microfluidic device. *Chemical Engineering Research and Design*, 2014, vol. 92, pp. 572–580.
14. Murashova N. M., Levchishin S. Yu., Yurtov E. V. Mikroemul'sii s di-(2-etilgeksil)fosfornoj kislotoj dlya vyshchelachivaniya cvetnyh metallov iz shlamov [Microemulsions containing bis-2-(ethylhexyl)phosphoric acid for non–ferrous metals leaching from sludge]. *Khimicheskaya Tekhnologiya* [Chemical Technology], 2011, no. 7. pp. 405–410. (In Russ.).
15. Polyakova A. S., Murashova N. M., Yurtov E. V. Microemulsions in Sodium Dodecyl Sulfate–1–Butanol–Extractant–Kerosene–Water Systems for Extracting Nonferrous Metals from Oxide Raw Materials. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2020, vol. 93, no. 2, pp. 244–251.
16. Dronova E. K., Murashova N. M. Vyshchelachivanie tyazhelyh cvetnyh metallov i zheleza s pomoshch'yu mikroemul'sij dodecilsulfata natriya, soderzhashchih ekstragent [Leaching of heavy non-ferrous and iron using sodium dodecyl sulfate microemulsions containing an extractant]. *Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii* [Advances in chemistry and chemical technology], 2022, vol. 36, no. 9, pp. 119–122. (In Russ.).

Информация об авторе

Н. М. Мурашова — доктор химических наук, доцент кафедры наноматериалов и нанотехнологии.

Information about the author

N. M. Murashova — Doctor of Chemistry, docent of Department of Nanomaterials and Nanotechnology.

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 620.143
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.032

КОРРОЗИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Евгения Валерьевна Никитина¹, Эдуард Алексеевич Карфидов²,
Константин Евгеньевич Селиверстов³, Александра Вячеславовна Кузнецова⁴,
Юрий Павлович Зайков⁵**

^{1–5}Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

Автор, ответственный за переписку: Евгения Валерьевна Никитина, neekeetina@msil.ru,
<https://orcid.org/0000-0002-4655-4418>

Аннотация

Исследован процесс коррозии стали 12X18H10T в расплаве KCl-LiCl с добавлением Li₂O (0–11000 ppm O²⁻), а также трихлоридов лантана, церия и неодима. Определен концентрационный интервал оксида лития в расплаве LiCl-KCl в пределах от 0 до 0,2 % мас. Li₂O, при котором скорость коррозии снижается в 5–6 раз. Концентрационный интервал оксида лития в расплаве LiCl-KCl в пределах от 0 до 0,2 % мас. Li₂O, при котором скорость коррозии снижается в 5–6 раз.

Ключевые слова:

коррозия, расплавы хлоридов щелочных металлов, конструкционные материалы

Для цитирования:

Коррозия конструкционных материалов в расплавленных хлоридах щелочных металлов // Е. В. Никитина [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 172–176. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.032

Original article

CORROSION OF CONSTRUCTION MATERIALS IN MOLTEN ALKALI METAL CHLORIDES

**Evgeniya V. Nikitina¹, Eduard A. Karfidov², Konstantin E. Seliverstov³, Alexandra V. Kuznetsova⁴,
Yuri P. Zaikov⁵**

^{1–5}Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

Corresponding author: Evgeniya V. Nikitina, neekeetina@msil.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4655-4418>

Abstract

The corrosion process of 12X18H10T steel in a KCl-NaCl melt with the addition of Li₂O (0–11000 ppm O²⁻), as well as lanthanum, cerium and neodymium trichlorides, was investigated. The concentration interval of lithium oxide in the LiCl-KCl melt is determined in the range from 0 to 0.2 % by weight of Li₂O, at which the corrosion rate decreases by 5–6 times. The concentration interval of lithium oxide in the LiCl-KCl melt is in the range from 0 to 0.2 % by weight of Li₂O, at which the corrosion rate decreases by 5–6 times.

Keywords:

corrosion, alkali metal chloride melts, structural materials

For citation:

Corrosion of construction materials in molten alkali metal fluorides / E. V. Nikitina [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 172–176. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.032

Введение

Изменение состава среды с применением как анодных (окисляющих или пленкообразующих), так и катодных (поглотителей кислорода (деаэраторов)) ингибиторов; а также такие меры, как экранирование, повышение перенапряжения катодного процесса, существенно снижают коррозионные потери, что играет важную роль в развитии современных высокотемпературных электрохимических технологий, поскольку основные способы защиты металлов от низкотемпературной коррозии (нанесение защитных покрытий, приготовление коррозионноустойчивых сплавов) и электрохимические методы защиты не реализуются в расплавленных солях [1–7].

Результаты

Эксперименты были выполнены в расплаве KCl-LiCl (41,8 и 58,2 мол. %) с добавлением Li₂O (0–11000 ppm O²⁻), а также трихлоридов лантана, церия и неодима с концентрацией 5 мас. %. Исследования

проводились в перчаточном боксе, в котором поддерживалась инертная атмосфера аргона (8 ppm по кислороду и 0,1 ppm по влаге) в запатентованной экспериментальной установке (№ 2021108248 от 29.03.21 изобретение «Установка для определения скорости коррозии материалов в расплавленных солях» авторы М. В. Ерженков, Г. В. Борисов, Ю. П. Зайков, Е. В. Никитина, А. Е. Дедюхин, Э. А. Карфидов).

В качестве исследуемого материала для коррозионного анализа использована сталь 12Х18Н10Т, содержащая в основе, помимо железа, 18 мас. % хрома, 10 мас. % никеля, 1 % титана. Коррозионные испытания проводили в параллели по 3 образца при температуре 500 °С и времени выдержки до 100 ч.

В качестве материала для коррозионных испытаний использовали сталь 12Х18Н10Т (70Fe-18Cr-10 Ni мас. %).

Для аттестации данного материала был использован микрорентгеноспектральный анализ (МРСА), согласно которому состав исследуемой стали соответствует заявленному (рис. 1).

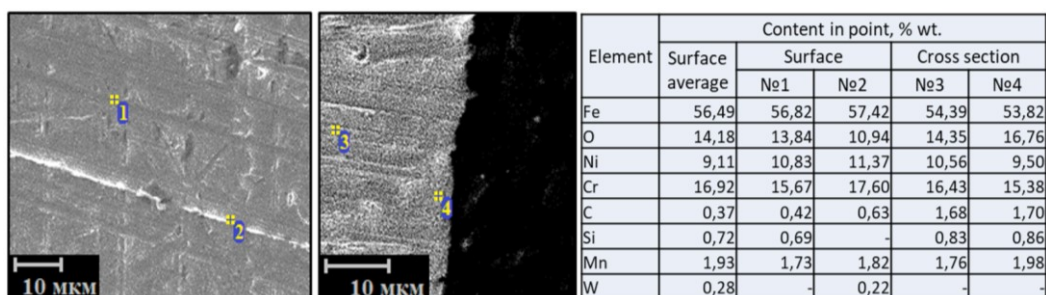


Рис. 1. Аттестация исходного образца стали 12Х18Н10Т

Скорости коррозии, полученные в результате коррозионной выдержки образцов стали в течение 24 ч в расплаве LiCl-KCl в зависимости от концентрации оксида лития, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Скорость коррозии стали 12Х18Н10Т в расплаве LiCl-KCl + Li₂O

ppm O ²⁻	Концентрация Li ₂ O, % мас.	Скорость коррозии, г/м ² ч
0	0	0,137
700	0,05	0,014
1400	0,1	0,024
2800	0,2	0,094
5600	0,4	0,113
11000	0,8	0,197

Исходя из полученных количественных характеристик коррозионного процесса (см. табл. 1), можно отметить, что существует определенный концентрационный интервал для оксида лития в расплаве LiCl-KCl в пределах от 0 до 0,2 мас. % Li₂O, при котором скорость коррозии снижается в 5–6 раз. Увеличение концентрации оксида лития свыше 0,2 мас. % в расплаве приводит к усилению деградации материала.

Скорости коррозии, полученные при коррозионной выдержке образцов стали 12Х18Н10Т в течение 24 ч в расплаве LiCl-KCl, в контролируемом газовом потоке (смесь O₂-Ar) представлены в табл. 2.

Таблица 2

Скорость коррозии стали 12Х18Н10Т в расплаве LiCl-KCl в контролируемой окислительной газовой атмосфере

Концентрация O ₂ в газовой смеси	ppm O ₂	Скорость коррозии, г/м ² ч
0		0,137
1		0,313
5		0,522
20		0,682

Исходя из полученных данных (см. табл. 2), можно отметить, что скорость коррозии существенно возрастает с увеличением концентрации кислорода в газовой атмосфере над расплавом и, как следствие, в расплаве.

Скорости коррозии, полученные при коррозионной выдержке образцов стали 12X18H10T в течение 24 ч в расплаве LiCl-KCl, содержащем добавки трихлоридов редкоземельных металлов (РЗМ) (LaCl_3 , CeCl_3 и NdCl_3) с различным типом кислородосодержащих примесей в системе, представлена в табл. 3.

Таблица 3

Скорость коррозии стали 12X18H10T в расплаве LiCl-KCl, содержащем добавки трихлоридов РЗМ, в зависимости от характера кислородосодержащих соединений в системе

Условия коррозионной выдержки		Скорость коррозии, г/м ² ч
Солевой электролит	Концентрация добавки	
LiCl-KCl	–	0,137
LiCl-KCl + 5% мас. LaCl_3	–	0,064
LiCl-KCl + 5% мас. CeCl_3	–	0,112
LiCl-KCl + 5% мас. NdCl_3	–	0,097
LiCl-KCl	2800 ppm O^{2-}	0,094
LiCl-KCl + 5% мас. LaCl_3	2800 ppm O^{2-}	0,068
LiCl-KCl + 5% мас. CeCl_3	2800 ppm O^{2-}	0,055
LiCl-KCl + 5% мас. NdCl_3	2800 ppm O^{2-}	0,056
LiCl-KCl	5 ppm O_2	0,522
LiCl-KCl + 5% мас. LaCl_3	5 ppm O_2	0,220
LiCl-KCl + 5% мас. CeCl_3	5 ppm O_2	0,373
LiCl-KCl + 5% мас. NdCl_3	5 ppm O_2	0,301

Введение в расплав хлоридов РЗМ снижает скорость коррозии, что особенно заметно при наличии в системе O_2 . Влияние хлоридов РЗМ на снижение скорости коррозии увеличивается в следующем ряду: $\text{CeCl}_3 < \text{NdCl}_3 < \text{LaCl}_3$.

Также стоит отметить минимальное влияние трихлоридов РЗМ на скорость коррозии при наличии в системе Li_2O . Из этого можно сделать вывод, что трихлориды РЗМ взаимодействуют преимущественно с кислородом.

На рисунке 2 представлены изображения шлифов поперечного сечения образцов стали 12X18H10T после коррозионных испытаний в течение 24 ч. в зависимости от природы кислородосодержащей примеси.

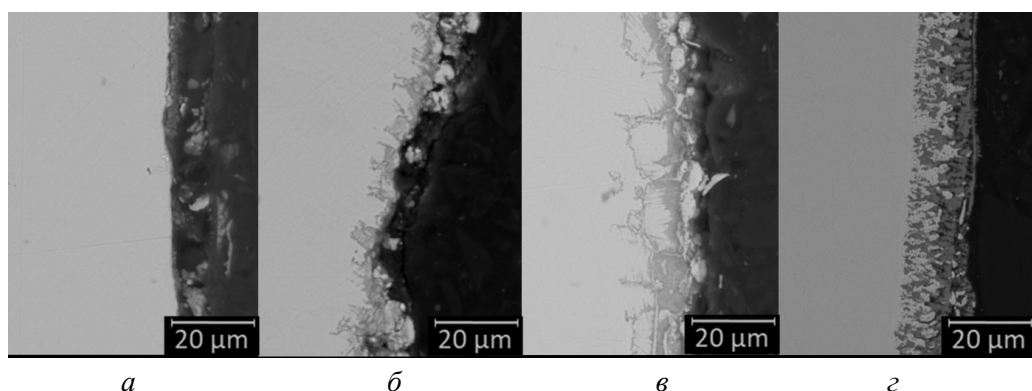


Рис. 2. Морфология поверхности шлифа поперечного сечения образцов стали 12X18H10T после коррозионных испытаний в течение 24 ч с введением кислородосодержащих примесей в расплав: а — LiCl-KCl; б — LiCl-KCl + 0,05 % Li_2O ; в — LiCl-KCl + 0,2 % Li_2O ; з — LiCl-KCl + 10 % O_2

При введении в расплав оксида лития характер коррозии стали изменяется со сплошного на межкристаллитный (см. рис. 2, а, б). Повышение концентрации оксида лития в расплаве значительно увеличивает глубину коррозионного поражения (см. рис. 2, б, в). Присутствие в системе кислорода приводит к сильной питтинговой коррозии с равномерной глубиной проникновения в среднем 18,3 мкм.

На рисунке 3 представлены изображения шлифов поперечного сечения образцов стали 12X18H10T после коррозионных испытаний в зависимости от природы добавляемого трихлорида РЗМ.

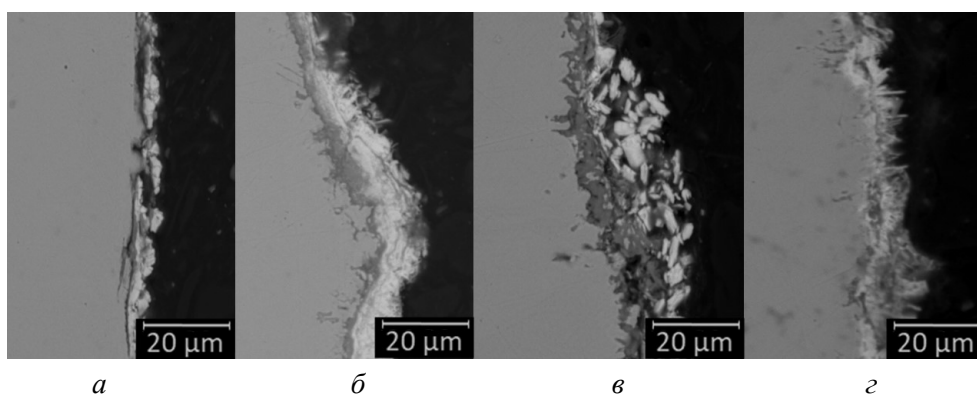


Рис. 3. Морфология поверхности шлифа поперечного сечения образцов стали 12Х18Н10Т после коррозионных испытаний в течение 24 ч с добавлением в расплав трихлоридов РЗМ:
a — LiCl-KCl + 2 % LaCl₃ + 0,2 % Li₂O; *б* — LiCl-KCl + 2 % LaCl₃; *в* — LiCl-KCl + 5 % O₂ + 2 % LaCl₃; *г* — LiCl-KCl + 2 % NdCl₃

При введении в расплав трихлоридов РЗМ на поверхности образца формируется слой продуктов коррозии и его ширина увеличивается: CeCl₃ < NdCl₃ < LaCl₃. Средняя ширина 6,2, 4,4 и 2,7 мкм соответственно. При введении в расплав кислородосодержащих примесей толщина данного слоя увеличивается (см. рис. 3, *a–в*).

Выводы

Было изучено влияние кислородосодержащих примесей, а также трихлоридов *f*-элементов, а именно лантана, церия и неодима, на коррозионное поведение стали 12Х18Н10Т.

Определен концентрационный интервал оксида лития в расплаве LiCl-KCl в пределах от 0 до 0,2 % мас. Li₂O, при котором скорость коррозии снижается в 5–6 раз. Дальнейшее увеличение концентрации оксида лития в расплаве приводит к усилению деградации материала. Введение в расплав оксида лития меняет характер коррозии со сплошного на межкристаллитный тип, а глубина коррозионного поражения возрастает с ростом концентрации оксида лития в расплаве.

Скорость коррозии существенно возрастает с увеличением концентрации кислорода в газовой атмосфере над расплавом и, как следствие, в расплаве. Присутствие в системе кислорода приводит к увеличению глубины коррозионного фронта локальной коррозии.

Введение в расплав хлоридов РЗМ (имитаторов хлоридов актиноидов) снижает скорость коррозии за счет формирования на поверхности стали окси-хлоридного слоя РЗМ, что приводит к пассивации экранирующего типа.

Список источников

1. LeBlanc D. Molten salt reactors: A new beginning for an old idea // Nucl. Eng. 2010. Vol. 240, No. 6. P. 1644–1656. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2009.12.033>
2. Guo Sh., Zhang J., Wu W., Zhou W. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications // Progress in Materials Science. 2018. Vol. 97. P. 448–487. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.05.003>
3. Stephen S., Bartels D. M., Was G. S. Radiolysis driven changes to oxide stability during irradiation-corrosion of 316L stainless steel in high temperature water // Journal of Nuclear Materials. 2017. Vol. 493. P. 40–52. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.05.042>
4. Xie Y., Zhang J. Chloride-induced stress corrosion cracking of used nuclear fuel welded stainless steel canisters: A review // Journal of Nuclear Materials. 2015. Vol. 466. P. 85–93.
5. Kim S.-T., Jeon S.-H., Lee I.-S., Park Y.-S. Effects of rare earth metals addition on the resistance to pitting corrosion of super duplex stainless steel // Corrosion Science. 2010. Vol. 52, No. 6. P. 1897–1904.
6. Gou J., Wang Y., Li X., Zhou F. Effect of rare earth oxide nano-additives on the corrosion behavior of Fe-based hardfacing alloys in acid, near-neutral and alkaline 3.5 wt.% NaCl solutions // Applied Surface Science. 2018. Vol. 431. P. 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.203>
7. Raiman S. S., Lee S. Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts // Journal of Nuclear Materials. 2018. Vol. 511. P. 523–535. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.07.036>

References

1. LeBlanc D. Molten salt reactors: A new beginning for an old idea. Nucl. Eng., 2010, vol. 240, No. 6, pp. 1644–1656. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2009.12.033>

2. Guo Sh., Zhang J., Wu W., Zhou W. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications. *Progress in Materials Science*, 2018, vol. 97, pp. 448–487. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.05.003>
3. Stephen S., Bartels D. M., Was G. S. Radiolysis driven changes to oxide stability during irradiation-corrosion of 316L stainless steel in high temperature water. *Journal of Nuclear Materials*, 2017, vol. 493, pp. 40–52. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.05.042>
4. Xie Y., Zhang J. Chloride-induced stress corrosion cracking of used nuclear fuel welded stainless steel canisters: A review. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, vol. 466, pp. 85–93.
5. Kim S.-T., Jeon S.-H., Lee I.-S., Park Y.-S. Effects of rare earth metals addition on the resistance to pitting corrosion of super duplex stainless steel. *Corrosion Science*, 2010, vol. 52, no. 6, pp 1897–1904.
6. Gou J., Wang Y., Li X., Zhou F. Effect of rare earth oxide nano-additives on the corrosion behavior of Fe-based hardfacing alloys in acid, near-neutral and alkaline 3.5 wt. % NaCl solutions. *Applied Surface Science*, 2018, Vol. 431, pp. 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.203>
7. Raiman S. S., Lee S. Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, vol. 511, pp. 523–535. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.07.036>

Информация об авторах

Е. В. Никитина — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
Э. А. Карфидов — младший научный сотрудник;
К. Е. Селиверстов — инженер;
А. В. Кузнецова — инженер;
Ю. П. Зайков — доктор химических наук, научный руководитель.

Information about the authors

E. V. Nikitina — Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher;
E. A. Karfidov — Junior Researcher;
K. E. Seliverstov — engineer;
A. V. Kuznetsova — engineer;
Yu. P. Zaikov — Doctor of Chemical Sciences, Scientific supervisor.

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 620.143
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.033

КОРРОЗИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ФТОРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Евгения Валерьевна Никитина¹, Эдуард Алексеевич Карфидов²,
Константин Евгеньевич Селиверстов³, Александра Вячеславовна Кузнецова⁴,
Юрий Павлович Зайков⁵, Александра Владимировна Бирюкова⁶**

^{1–6}*Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук,
Екатеринбург, Россия*

*Автор, ответственный за переписку: Евгения Валерьевна Никитина, neekeetina@msil.ru,
<https://orcid.org/0000-0002-4655-4418>*

Аннотация

Исследованы процессы коррозии кандидатных материалов для ЖСР — никель-хром-молибденовых сплавов типа «хастеллой (Hastelloy)» (С-2000, ХН65МВУ) и стали 12Х18Н10Т, сплавов никель-хром (Н80Х20), никель-титан (NITINOL), никель-медь (Monel 404) — в расплаве на основе LiF–NaF–KF с составами, характерными для ЖСР-С в при температуре 550 °С. Определены весовой и глубинный показатели коррозии материалов.

Ключевые слова:

коррозия, конструкционные материалы, расплавы фторидов щелочных металлов

Для цитирования:

Коррозия конструкционных материалов в расплавленных фторидах щелочных металлов // Е. В. Никитина [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 177–181. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.033

Original article

CORROSION OF CONSTRUCTION MATERIALS IN MOLTEN ALKALI METAL FLUORIDES

**Evgeniya V. Nikitina¹, Eduard A. Karfidov², Konstantin E. Seliverstov³, Alexandra V. Kuznetsova⁴,
Yuri P. Zaikov⁵, Alexandra V. Biryukova⁶**

^{1–6}*Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Yekaterinburg, Russia*

Corresponding author: Evgeniya V. Nikitina, neekeetina@msil.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4655-4418>

Abstract

Corrosion processes of candidate materials for MSR were investigated: nickel-chromium-molybdenum alloys of the "Hastelloy" type: C-2000, CrNi65 and steel 12Cr18Ni10Ti, nickel-chromium (Ni80Cr20), nickel-titanium (NITINOL), nickel-copper (Monel 404) in a melt based on LiF–NaF–KF with compositions characteristic of MSR at a temperature of 550 °C. The weight and depth indicators of corrosion of materials are determined.

Keywords:

corrosion, structural materials, fluoride melts of alkaline materials

For citation:

Corrosion of construction materials in molten alkali metal fluorides / E. V. Nikitina [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 177–181. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.033

Введение

Была выполнена серия коррозионных экспериментов при температуре 550 °С с 24-часовой выдержкой в расплаве фторидов щелочных металлов с добавками фторидов церия и неодима — имитаторов деления продуктов ядерного топлива, а именно фторидов плутония и урана соответственно.

Объектами исследования коррозионного материалов сложного состава являлись никель-основные сплавы: никель-хром (нихром), никель-хром-молибден (хастеллой), никель-титан (нитинол), никель-медь (Monel), а также сталь 12Х18Н10Т.

Целью данной работы являлось определение показателей скорости коррозии конструкционных материалов в расплаве фторидов щелочных металлов [1–9].

Результаты

В таблице 1 представлены значения скоростей коррозии по данным гравиметрического анализа, по данным гравиметрии, дополненным интерполяцией обработки остаточных подповерхностных солевых следов, а также скорости коррозии по данным химического анализа.

Кроме того, на рис. 1 представлено распределение компонентов сплавов, перешедших в солевую фазу на основе химического анализа замороженных проб солевого плава.

Таблица 1

Скорости коррозии сплавов в расплаве фторидов при температуре 550 °С

Исследуемый материал	Скорость коррозии, г/м ² ч								
	Расплав FLiNaK			Расплав FLiNaK + 5 % CeF ₃			Расплав FLiNaK + 5 % NdF ₃		
	Гравиметрия	Гравиметрия + SEM	Химический анализ	Гравиметрия	Гравиметрия + SEM	Химический анализ	Гравиметрия	Гравиметрия + SEM	Химический анализ
X20H80	1,91	2,44	2,50	1,77	3,57	3,49	2,10	2,70	2,71
X15H80W5	2,01	2,25	2,33	2,03	2,48	2,50	0,90	2,06	1,95
Monel	0,36	0,37	0,33	0,51	0,58	0,55	0,10	0,25	0,29
Hastelloy C2000	0,35	0,42	0,41	1,91	2,13	2,17	0,82	1,12	1,30
Hastelloy XH65MBV	0,27	0,37	0,35	1,03	1,29	1,35	0,56	0,81	0,77
12X18H10T	1,08	1,67	1,71	4,36	5,44	5,49	3,01	3,34	3,55
NiTiNOL		≥ 10,95			≥ 10,95			≥ 10,95	

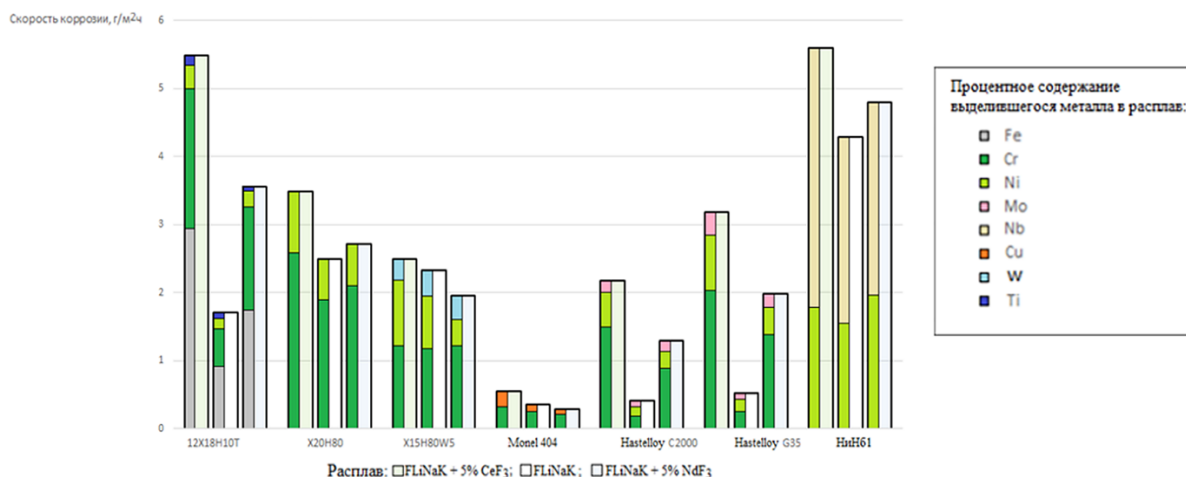


Рис. 1. Распределение перехода компонентов металлических материалов в солевую фазу

Из данных микрорентгеноспектрального анализа образцов X20H80 (рис. 2) следует, что в ходе коррозионной выдержки на образцах формируется развитый приповерхностный слой, обедненный по хрому. Введение в расплав фторидов церия и неодима усиливает коррозионную деградацию материала X20H80. Из представленных данных видно, что наибольшие морфологические изменения в результате коррозии возникают при введении в расплав FLiNaK + 5 % CeF₃. Глубина проникновения составляет в среднем 15, 30 и 13 мкм для образцов, выдержанных в расплаве FLiNaK, FLiNaK + 5 % CeF₃, FLiNaK + 5 % NdF₃, соответственно.

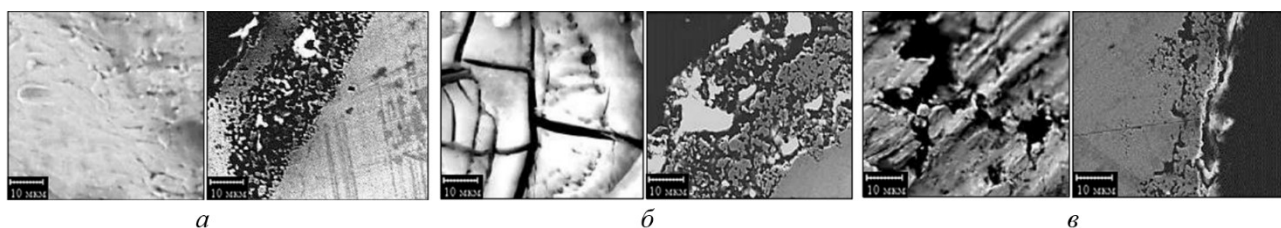


Рис. 2. Структура поверхностного слоя образцов X20H80: а — FLiNaK; б — FLiNaK + 5 % CeF₃; в — FLiNaK + 5 % NdF₃

На поверхности материала C2000 (рис. 3) наблюдается точечная коррозия. Введение в расплав фторидов церия и неодима усиливает коррозионную деградацию материала C2000, что приводит к образованию подповерхностных пустот, частично заполненных электролитом. Морфологические изменения для образцов,

выдержанных в расплаве $\text{FLiNaK} + 5\% \text{CeF}_3$, $\text{FLiNaK} + 5\% \text{NdF}_3$, имеют практически аналогичный характер. Глубина фронта коррозионной атаки составляет в среднем 7, 20 и 19 мкм для образцов, выдержанных в расплаве FLiNaK , $\text{FLiNaK} + 5\% \text{CeF}_3$, $\text{FLiNaK} + 5\% \text{NdF}_3$, соответственно.

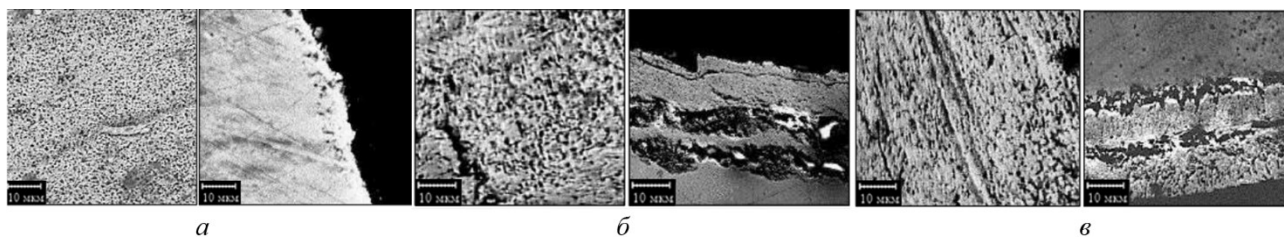


Рис. 3. Структура поверхностного слоя образцов Hastelloy C2000:
a — FLiNaK ; *б* — $\text{FLiNaK} + 5\% \text{CeF}_3$; *в* — $\text{FLiNaK} + 5\% \text{NdF}_3$

Из данных микрорентгеноспектрального анализа образцов сплава Monel (рис. 4) следует, что в ходе коррозионной выдержки образец сохраняет первоначальную морфологию. Введение в расплав фторида церия вызывает единичные локальные коррозионные поражения в приповерхностном слое. Введение в расплав фторида неодима вызывает незначительную точечную коррозию. На поверхности всех образцов наблюдаются участки межкристаллитной коррозии. Глубина проникновения составляет в среднем 2, 5 и 4 мкм для образцов, выдержанных в расплаве FLiNaK , $\text{FLiNaK} + 5\% \text{CeF}_3$, $\text{FLiNaK} + 5\% \text{NdF}_3$, соответственно.

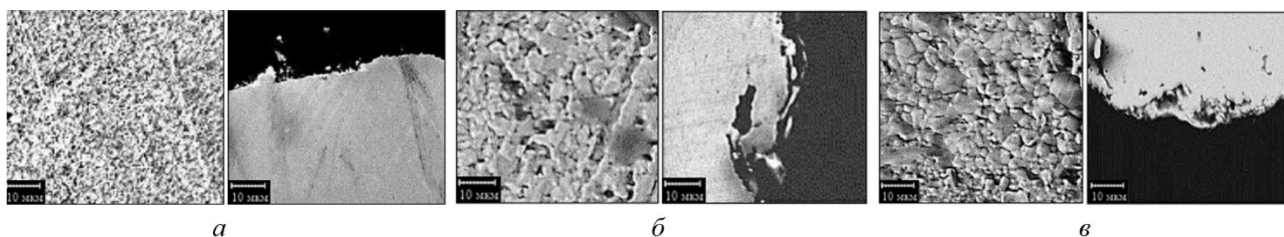


Рис. 4. Структура поверхностного слоя образцов сплава Monel 404:
a — FLiNaK ; *б* — $\text{FLiNaK} + 5\% \text{CeF}_3$; *в* — $\text{FLiNaK} + 5\% \text{NdF}_3$

Из данных микрорентгеноспектрального анализа образцов стали марки 12X18H10T (рис. 5) следует, что в ходе коррозионной выдержки на поверхности образцов формируются очаги точечной коррозии. Коррозия материала в чистом FLiNaK имеет сплошной характер, в то время как введение в расплав фторида церия приводит к образованию подповерхностных пустот. Введение в расплав фторида неодима приводит к формированию точечной коррозии, проникающей вглубь образца. Глубина проникновения составляет в среднем 3, 13 и 19 мкм для образцов, выдержанных в расплаве FLiNaK , $\text{FLiNaK} + 5\% \text{CeF}_3$, $\text{FLiNaK} + 5\% \text{NdF}_3$, соответственно. С увеличением концентрации в расплаве фторида церия в поверхностном слое материала уменьшается содержание не только хрома, но и железа.

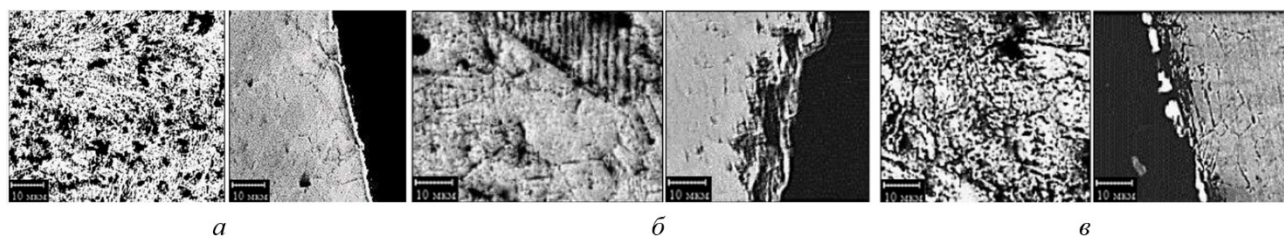


Рис. 5. Структура поверхностного слоя образцов 12X18H10T после взаимодействия с расплавом:
a — FLiNaK ; *б* — $\text{FLiNaK} + 5\% \text{CeF}_3$; *в* — $\text{FLiNaK} + 5\% \text{NdF}_3$

Из данных микрорентгеноспектрального анализа образцов X15H80W5 (рис. 6) следует, что в ходе коррозионной выдержки на образцах формируется развитый приповерхностный слой, обедненный по хрому. Введение в расплав фторидов церия и неодима усиливает коррозионную деградацию материала. Наибольшие

морфологические изменения в результате коррозии возникают при введении в расплав $\text{FLiNaK} + 5\% \text{CeF}_3$. Образующийся слой продуктов коррозии представляет собой наряду с единичными язвами на поверхности и подповерхностные пустоты. Глубина проникновения коррозионного фронта составляет в среднем 9–11 мкм для образцов, выдержанных в расплаве FLiNaK , $\text{FLiNaK} + 5\% \text{CeF}_3$, $\text{FLiNaK} + 5\% \text{NdF}_3$.

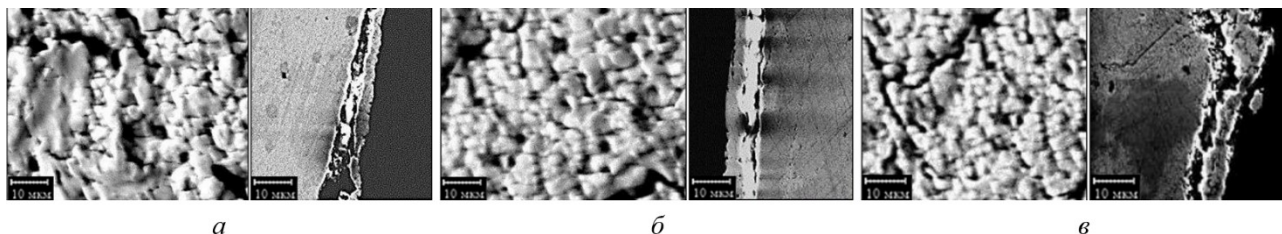


Рис. 6. Структура поверхностного слоя образцов X15H80W5 после взаимодействия с расплавом: *a* — FLiNaK ; *б* — $\text{FLiNaK} + 5\% \text{CeF}_3$; *в* — $\text{FLiNaK} + 5\% \text{NdF}_3$

Для аустенитного сплава на основе железа характерна локальная питтинговая коррозия (глубина поражения до 5 мкм, диаметр единичного коррозионного поражения 0,5 мкм). Фронт коррозионного действия направлен перпендикулярно поверхности, в глубину материала. Форма очагов на поверхности — сочетание двух видов коррозионных поражений — трещины по всей поверхности и мелкие язвы на «островках» среди трещин. Подобный эффект вызван селективным растворением хрома и титана.

Никель-хромовые сплавы (H20X80, H15X80W5) подвержены язвенной и питтинговой коррозии, усиливающейся при введении добавок фторидов церия и неодима, увеличение концентрации ионизатора и повышение температуры увеличивают скорость коррозии. Характер коррозии обусловлен наличием в исходном составе сплава значительного количества хрома, формирующим фториды различной степени окисления, переходящие в газовую фазу в ходе высокотемпературной деградации материала. Введение добавки вольфрама не оказывает ощутимого влияния на коррозионную устойчивость материала.

Образцы сплавов типа хастеллой — сплавы никеля-хрома-молибдена — подвержены язвенной коррозии, значительно усиливающейся при введении добавок фторидов церия и неодима. Коррозионный процесс такого типа обусловлен наличием в исходном составе сплава хрома и молибдена. Именно для сплавов такого типа характерно образование подповерхностных пустот. Формирование подобных пустот возможно за счет молибдена, входящего в состав сплава, что, в свою очередь, образует летучие соединения с фтор-анионом, кроме того, нельзя исключить образование летучих соединений хрома.

Образцы монеля — сплав никель-медь — продемонстрировали наименьшую подверженность деградации в данных условиях. Незначительные изменения морфологии наблюдаются только при введении в исследуемый расплав максимальной концентрации фторида церия.

На основании полученных данных (кратковременных коррозионных испытаний в течение 24 ч) установлено, что наиболее подходящие кандидатные материалы для исследований в целях использования в качестве материала контейнера для ЖСР являются 12X18H10T и Hastelloy C2000 за счет своей доступности, дешевизны и относительно низкой коррозионной активности в исследуемых агрессивных средах, а также Monel за счет демонстрации отличной коррозионной стойкости в исследуемых условиях.

Выводы

В расплаве фторидов лития, натрия, калия для изученных сплавов коррозионная стойкость уменьшается в ряду монель 404 (0,33) > ХН65МВУ (0,35) > C2000 (0,41) > 2X18H10T (1,71) > X15H80W5 (2,33) > X20H80 (2,50) > NiTi (10,95+) (скорость коррозии представлена по данным гравиметрического анализа в $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$). Наилучшую коррозионную стойкость демонстрирует сплав монель (60 % никеля, 40 % меди), сплав никель-титан разрушился в ходе 24-часовых испытаний

Для стали 12X18H10T характерно образование локальных коррозионных поражений, избирательное растворение по хрому. Для никель-хром-молибденовых сплавов характерна язвенная коррозия с образованием подповерхностных пустот, а также обеднение по хрому в большей степени и по молибдену в меньшей степени приповерхностного объема материала. При увеличении содержания хрома относительно молибдена в сплавах хастеллой, деградация материала усиливается.

Для сплавов типа нихром, а именно X80H20 и X75H20W5, характерно селективное растворение хрома из приповерхностных слоев со значительным изменением морфологии внешнего слоя материала.

Образуется развитая приповерхностная структура язвенно-питтингового типа, обедненная по хрому. Введение в сплав вольфрама в количестве 5 мас. % незначительно улучшает стойкость материала нихрома.

Сплав монель практически не претерпел каких-либо значимых изменений в морфологии поверхности образцов в ходе испытаний при всех исследуемых условиях проведения коррозионных исследований.

Список источников

1. Sridharan K., Allen T. R. R. Corrosion in Molten Salts // From Lab to Applications. 2013. P. 241–267.
2. Ignatiev V., Surenkov A. 5–corrosion phenomena induced by molten salts in Generation IV nuclear reactors // Struct. Mater. Gener. IV Nucl. React. 2017. P. 153–189.
3. Raiman S. S., Lee S. Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts // Journal of Nuclear Materials. 2018. Vol. 511. P. 523–535.
4. Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures // Journal of Fluorine Chemistry. 2009. Vol. 130. P. 30–37.
5. Magnusson J., Memmott M., Munro T. Review of thermophysical property methods applied to fueled and un-fueled molten salts // Annals of Nuclear Energy. 2020. Vol. 146. P. 107608.
6. Serp J., Allibert M., Benes O. Delpech S., Feynberg O. and other. The molten salt reactor (MSR) in generation IV: overview and perspectives // Prog. Nucl. Energy. 2014. Vol. 77. P. 308–319.
7. Williams D. F. Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced high temperature reactor (AHTR), 2006.
8. Менли В., Кубс Д., де Ван Д, Дуглас Д., Инуи Х., Патриарка П., Роч Т., Скотт Д. Металлургические проблемы, связанные с использованием расплавленных систем фторидов // Ядерное горючее и реакторные материалы. 1959. С. 36–52.
9. Manly W. D., Adamson G. M., Coobs J. H., DeVan J. H., Douglas D. A., Hoffman E. E., Patriarca P., Aircraft reactor experiment-metallurgical aspects. ORNL-2349, 1957.

References

1. Sridharan K., Allen T. R. R. Corrosion in Molten Salts. *From Lab to Applications*, 2013, pp. 241–267.
2. Ignatiev V., Surenkov A. 5–corrosion phenomenon induced by molten salts in Generation IV nuclear reactors. *Struct. Mater. Gener. IV Nucl. React.*, 2017, pp. 153–189.
3. Raiman S. S., Lee S. Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, vol. 511, pp. 523–535.
4. Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2009, vol. 130, pp. 30–37.
5. Magnusson J., Memmott M., Munro T. Review of thermophysical property methods applied to fueled and un-fueled molten salts. *Annals of Nuclear Energy*, 2020, vol. 146, p. 107608.
6. Serp J., Allibert M., Benes O. Delpech S., Feynberg O. and other. The molten salt reactor (MSR) in generation IV: overview and perspectives. *Prog. Nucl. Energy*, 2014, vol. 77, pp. 308–319.
7. Williams D. F. Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced high temperature reactor (AHTR), 2006.
8. Menley V., Kubs D., de Van D, Douglas D., Inui H., Patriarca P., Roch T., Scott D. Metallurgical problems associated with the use of molten fluoride systems. *Nuclear fuel and reactor materials*, 1959, pp. 36–52.
9. Manly W. D., Adamson G. M., Coobs J. H., DeVan J. H., Douglas D. A., Hoffman E. E., Patriarca P. Aircraft reactor experiment-metallurgical aspects. ORNL-2349, 1957.

Информация об авторах

Е. В. Никитина — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
Э. А. Карфидов — младший научный сотрудник;
К. Е. Селиверстов — инженер;
А. В. Кузнецова — инженер;
Ю. П. Зайков — доктор химических наук, научный руководитель;
А. В. Бирюкова — инженер.

Information about the authors

E. V. Nikitina — Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher;
E. A. Karfidov — Junior Researcher;
K. E. Seliverstov — engineer;
A. V. Kuznetsova — engineer;
Yu. P. Zaikov — Doctor of Chemical Sciences, Scientific supervisor;
A. V. Biryukova — engineer.

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 542.61,546.655.3, 546.655.4, 543:546.79
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.034

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ ПЕРЕКАЧИВАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ НЕОДИМА И ПРАЗЕОДИМА В НЕСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ

Александра Сергеевна Орехова¹, Илья Александрович Ерохин², Владимир Александрович Дорожко³, Михаил Александрович Афонин⁴, Андрей Валерьевич Нечаев⁵

¹⁻⁵Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия

^{4, 5}«ГК «Русредмет», Санкт-Петербург, Россия

Автор, ответственный за переписку: Александра Сергеевна Орехова, visssasha@icloud.com

Аннотация

Изучена совместная экстракция пары Nd/Pr экстрагентом P507. Получены концентрационные константы равновесия неодима и празеодима, на основе которых вычислены эффективные значения термодинамических параметров. Подобраны условия для разделения пары Nd/Pr при организации метода «параметрического перекачивания».

Ключевые слова:

экстракция, параметрическое перекачивание, извлечение, разделение, хлориды, редкоземельные элементы, соляная кислота, празеодим, неодим, моно-2-этилгексилловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты

Для цитирования:

Экстракционное параметрическое перекачивание для разделения неодима и празеодима в нестационарных условиях / А. С. Орехова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 182–186. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.034

Original article

EXTRACTION PARAMETRIC PUMPING FOR SEPARATION OF NEODYMIUM AND PRASEODYMIUM UNDER NON-STATIONARY CONDITIONS

Alexsandra S. Orekhova¹, Iliia A. Erokhin², Vladimir A. Dorozhko³, Mikhail A. Afonin⁴, Andrey V. Nechayev⁵

¹⁻⁵St. Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg, Russia

^{4, 5}“GK “Rusredmet”, Saint Petersburg, Russia

Corresponding author: Alexsandra S. Orekhova, visssasha@icloud.com

Abstract

The joint extraction of the Nd/Pr pair by the P507 extractant was studied. The concentration equilibrium constants of neodymium and praseodymium were calculated, based on the obtained data the effective values of thermodynamic parameters were calculated. For organizing the "parametric pumping" method the conditions for the separation of the Nd/Pr pair have been selected.

Keywords:

extraction, parametric pumping, recovery, separation, chlorides, rare earth elements, hydrochloric acid, praseodymium, neodymium, 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester.

For citation:

Extraction parametric pumping for separation of neodymium and praseodymium under non-stationary conditions / A. S. Orekhova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 182–186. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.034

Введение

Наиболее эффективным способом концентрирования и разделения редкоземельных элементов (РЗЭ) является жидкостная экстракция. Один из способов увеличения эффективности экстракционного разделения элементов — организация режима «параметрического перекачивания».

В данной работе рассмотрено экстракционное разделение Nd и Pr в хлоридных средах экстрагентом на основе моно-2-этилгексиллового эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты методом «параметрического перекачивания».

Результаты

Концентрация металла в рафинатах определена методом комплексонометрического титрования в эксперименте с индивидуальным Nd и методом ICP-OES при экстракции пары Nd/Pr. Концентрация H^+ в рафинатах определена методом потенциометрического титрования раствором 0,01M NaOH.

© Орехова А. С., Ерохин И. А., Дорожко В. А., Афонин М. А., Нечаев А. В., 2023

Концентрация металла в органической фазе рассчитана по уравнению материального баланса в эксперименте с индивидуальным Nd и методом ICP-OES при экстракции пары Nd/Pt. Концентрация H^+ в экстрактах определена методом потенциометрического титрования раствором 0,1M NaOH. Известно [1], что при разбавлении неполярными растворителями P507 существует в виде димера [1]. Димеризация может быть описана уравнением:



Равновесная концентрация димера P507 ($\overline{[H_2A_2]}$) рассчитана по уравнению:

$$C(\overline{[H_2A_2]}) = C(H^+)/2, \quad (2)$$

где $C(H^+)$ — концентрация H^+ в экстракте. Экстракция ионов редкоземельных металлов P507 осуществляется по уравнению катионного обмена [2]:



где Ln^{3+} — катионы редкоземельного металла; $\overline{H_2A_2}$ — димер экстрагента P507. Для уравнения (3) можно записать выражение для концентрационной константы равновесия реакции (K):

$$K = \frac{[\overline{Ln(HA_2)_3}] \cdot [H^+]^3}{[H_2A_2]^3 \cdot [Ln^{3+}]}, \quad (4)$$

где K — константа экстракции; $[Ln^{3+}]$ — равновесная концентрация компонента в водной фазе, моль/дм³; $[\overline{Ln(HA_2)_3}]$ — равновесная концентрация компонента в органической фазе, моль/дм³; $[H^+]$ — равновесная концентрация протонов в водной фазе, моль/дм³. С учетом того, что $D = \overline{[Ln(HA_2)_3]} / [Ln^{3+}]$, выражение (4) может быть преобразовано:

$$K = D \cdot \frac{[H^+]^3}{[H_2A_2]^3}, \quad (5)$$

Полученные значения констант экстракции (K) использованы для расчета изменений свободной энергии Гиббса (ΔG) по уравнению:

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (6)$$

где ΔG — изменение свободной энергии Гиббса, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T — температура в реакторе, К. Поскольку в уравнение (8) входит концентрационная константа экстракции, полученная при пересчете из экспериментальных значений, обозначим рассчитываемое по уравнению (8) изменение свободной энергии Гиббса как экспериментальное (ΔG_{Exp}). Изменение свободной энергии Гиббса связано с изменением энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) по уравнению Гиббса — Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S, \quad (7)$$

где ΔH — изменение энтальпии, Дж/моль; ΔS — энтропия, Дж/(моль·К). Расчет величин изменения энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) производился одновременно с нахождением изменений свободной энергии Гиббса. Для этого решена система уравнений, включающая уравнения (10), записанные относительно температуры в соответствующей экспериментальной точке. Задача решена нахождением глобального минимума функции рассогласования между экспериментальным (ΔG_{Exp}) и рассчитанным (ΔG_{Calc}) значениями изменений свободной энергии Гиббса при изменении значений ΔH и ΔS для экстракции неодима и празеодима соответственно.

Функция рассогласования представляет собой сумму отдельных рассогласований каждого параметра, описываемых функцией вида:

$$F(x) = \left(1 - \frac{G_{\text{Calc}}}{G_{\text{Exp}}}\right)^2 + \left(1 - \frac{G_{\text{Exp}}}{G_{\text{Calc}}}\right)^2,$$

где G_{Calc} — рассчитываемое программой значение параметра уравнения (7); G_{Exp} — экспериментально определенное значение параметра уравнения (7). Минимизацию целевой функции в каждом отдельном случае вели до значения около 0,01, что соответствует относительной точности определения коэффициентов распределения компонентов около 1 %. Результаты расчетов экспериментальных (ΔG_{Exp}) значений

изменений свободной энергии Гиббса экстракции индивидуального Nd в интервале 25–65 °С представлены в табл. 1; для экстракции пары Nd/Pr — в табл. 2. Полученные расчетные значения ΔG_{calc} согласуются с экспериментальными данными в пределах суммарной погрешности определения концентрации металлов и H^+ , равной 5 %. Определены значения термодинамических потенциалов (ΔH , ΔS , ΔG) в температурном интервале от 298–338 К реакций экстракции Pr, Nd в системе с экстрагентом на основе моно-2-этилгексилового эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты. Согласно данным таблиц 1 и 2, изменение энтальпии $\Delta H > 0$, что подтверждает эндотермичность реакции. Результаты, полученные в настоящем исследовании, согласуются с данными работы [3], в которой полученное значение ΔG при экстракции Nd из совместного раствора с Pr составило $15,5 \pm 0,8$ кДж/моль.

Таблица 1

Результаты расчета эффективных значений физико-химических потенциалов Nd P507

$C(\text{Nd})_{\text{исх}}$, моль/дм ³	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)
0,2	14,2	5,9	-26,5
0,25	14,5	9	-17,6
0,3	14,6	11,6	-9,7

Таблица 2

Результаты расчета эффективных значений физико-химических потенциалов Nd/Pr P507

$C(\text{Nd} + \text{Pr})_{\text{исх}}$, моль/дм ³	ΔG , кДж/моль		ΔH , кДж/моль		ΔS , Дж/(моль·К)	
	Pr	Nd	Pr	Nd	Pr	Nd
0,15	15,3	14,9	12,5	13,1	-9,0	-5,7
0,20	16,0	15,5	11,5	11,7	-14,0	-12,0
0,25	17,0	15,7	11,3	10,3	-17,9	-17,1
–	Усредненные значения физико-химических потенциалов					
Nd	$15,4 \pm 0,8$		$11,8 \pm 0,7$		$-11,6 \pm 0,6$	
Pr	$16,1 \pm 0,8$		$11,7 \pm 0,6$		$-13,7 \pm 0,8$	

Организация режима «параметрического перекачивания»

Суть метода состоит в попеременном контакте экстрагента с холодным и горячим растворами водной фазы, изначально содержащими одинаковые концентрации разделяемых компонентов.

Для экспериментов приготовлены растворы с суммарной концентрацией Nd и Pr 0,2–0,3 моль/дм³ и $r_{\text{исх}} = 1,5$. Исходный раствор разделен на две части по 90 мл, они поочередно введены в контакт с насыщенным экстрагентом (О : В = 1 : 1). Первая часть (раствор 1) введена в контакт с экстрагентом при 65 °С, после чего фазы разделены, раствор 1 удален из реактора. После полного расслаивания эмульсии в течение 15 мин и остывания раствора до комнатной температуры на спектрофотометре методом градуировочного графика была определена концентрация Pr^{3+} и Nd^{3+} в водной фазе. Затем в контакт с экстрагентом при 20 °С введена вторая часть (раствор 2). Интенсивность перемешивания для обоих растворов одинаковая (450 об/мин), время перемешивания 20 с. Аналогичным образом проведено 10 циклов.

Энтропия экстракции празеодима меньше, чем энтропия экстракции неодима, в связи с чем происходит более эффективный переход в водную фазу празеодима. Ожидается, что при нескольких попеременных контактах экстрагента с горячим и холодным растворами водной фазы эффект разделения будет накапливаться: экстрагент окажется обогащен в большей степени неодимом, а в водной фазе преимущественно останется празеодим.

Результаты экспериментов представлены в виде гистограммы на рис. 1.

На гистограмме при минимальном перемешивании (450 об/мин) в течение 20 с осуществлен нестационарный режим экстракции. За 20 контактов (10 циклов) в таком режиме удалось осуществить насыщение органической фазы неодимом и насыщение водной фазы празеодимом.

Удалось реализовать суть «параметрического перекачивания» — перенос хуже экстрагируемого компонента в раствор с меньшим значением физико-химического параметра, в нашем случае — обогащение раствора празеодимом и накопление неодима в органической фазе.

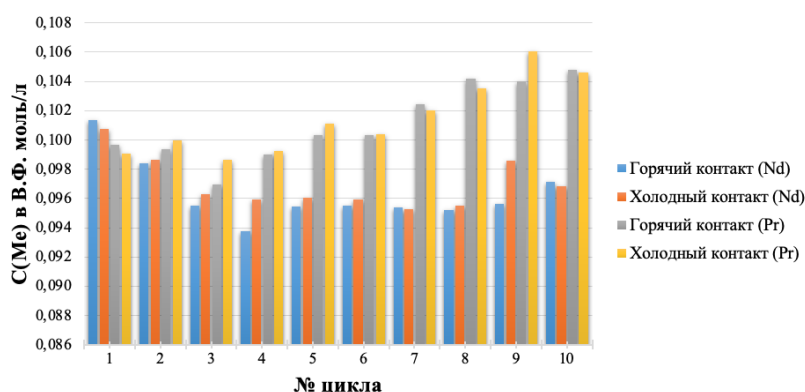


Рис. 1. «Параметрическое перекачивание» при минимальном перемешивании (450 об/мин) в течение 20 с: $C(Nd_{исх}) = 0,106$ моль/дм³, $C(Pr_{исх}) = 0,103$ моль/дм³

Следующий эксперимент проведен с переменным изменением скорости перемешивания, для холодного и горячего контактов.

Перед началом эксперимента экстрагент омыляли. После уже омыленный экстрагент подвергнут насыщению раствором хлорида неодима и празеодима концентрацией 0,085 моль/дм³ при перемешивании 1200 об/мин и времени перемешивания 25 мин.

Для эксперимента приготовлены два раствора с суммарной концентрацией Nd и Pr 0,22 моль/дм³, 0,262 моль/дм³ и $r_{Nd} = 1,5$. Методика эксперимента аналогична описанной ранее, кроме скорости перемешивания: при холодном контакте скорость перемешивания составляла 450 об/мин, при горячем — 650 об/мин.

Результаты экспериментов представлены в виде гистограммы на рис. 2.

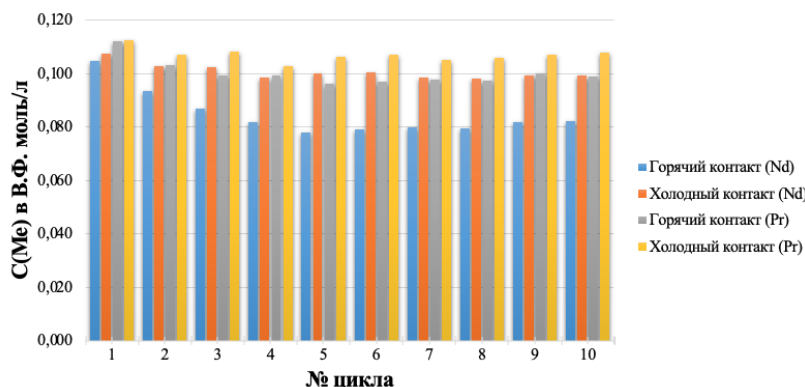


Рис. 2. «Параметрическое перекачивание» при переменной скорости перемешивания (450 об/мин — холодный контакт, 650 об/мин — горячий контакт) в течение 20 с: $C(Nd_{исх}) = 0,111$ моль/дм³, $C(Pr_{исх}) = 0,112$ моль/дм³

В отличие от предыдущего эксперимента, в котором концентрация Nd в водной фазе уменьшалась, а Pr увеличивалась при 450 об/мин и зарегистрировано разделение металлов сверх равновесного состояния, в последнем эксперименте увеличение скорости перемешивания при 65 °С возвращало систему в равновесное состояние и способствовало переходу обоих компонентов в органическую фазу с последующей совместной экстракцией при 20 °С и 450 об/мин.

Выводы

Усредненные значения изменения свободной энергии Гиббса (ΔG) для экстракции пары Nd/Pr в диапазоне 25–65 °С составили $\Delta G_{Nd} = 15,4 \pm 0,8$ кДж/моль, $\Delta G_{Pr} = 16,1 \pm 0,8$ кДж/моль; изменения энтальпии (ΔH) $\Delta H_{Nd} = 11,8 \pm 0,7$ кДж/моль, $\Delta H_{Pr} = 11,7 \pm 0,6$ кДж/моль; энтропии (ΔS) $\Delta S_{Nd} = -11,6 \pm 0,6$ Дж/(моль·К), $\Delta S_{Pr} = -13,7 \pm 0,8$ Дж/(моль·К). Усредненные значения потенциалов Nd, полученные при экстракции индивидуального Nd, составили $\Delta G_{Nd} = 14,4 \pm 0,7$ кДж/моль $\Delta H_{Nd} = 8,8 \pm 0,4$ кДж/моль $\Delta S_{Nd} = -18,3 \pm 0,9$ Дж/(моль·К) и согласуются с данными, полученными при изучении экстракции пары

Nd/Pr в пределах ошибки определения, равной 10 %. Установлено, что режим «параметрического перекачивания» может быть реализован на принципе контакта одинаковых по начальному составу растворов с экстрагентом при комнатной и повышенной температуре. В таком режиме зарегистрирован перенос празеодима в водную фазу в условиях эксперимента. При увеличении скорости перемешивания при повышенной температуре в системе достигалось равновесное состояние и оба компонента переходили в органическую фазу с последующей совместной реэкстракцией при комнатной температуре и более слабом перемешивании.

Список источников

1. Fu N. Tanaka M. Modeling of the equilibria of yttrium (III) and europium (III) solvent extraction from nitric acid with PC-88A // *Materials transactions*. 2006. Vol. 47, №. 1. С. 136–142.
2. Agarwal V., Safarzadeh M. S. Solvent extraction and molecular modeling studies of Dy(III) using acidic extractants // *Journal of Molecular Liquids* 2020. Vol. 304. Article no. 112452.
3. Li F., He Q., Wang Y., Zhou H., Zhang S., Sun X. Preparation of high-purity neodymium chloride by solvent extraction in the mixer-settlers: A pilot-scale investigation // *Journal of Rare Earths* 2017. Vol. 35. P. 1133–1140.

References

1. Fu N. Tanaka M. Modeling of the equilibria of yttrium (III) and europium (III) solvent extraction from nitric acid with PC-88A. *Materials transactions*, 2006, vol. 47, no. 1, pp. 136–142.
2. Agarwal V., Safarzadeh M. S. Solvent extraction and molecular modeling studies of Dy(III) using acidic extractants. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, vol. 304, article no. 112452.
3. Li F., He Q., Wang Y., Zhou H., Zhang S., Sun X. Preparation of high-purity neodymium chloride by solvent extraction in the mixer-settlers: A pilot-scale investigation. *Journal of Rare Earths*, 2017, vol. 35, pp. 1133–1140.

Информация об авторах

А. С. Орехова — студент, visssasha@icloud.com;

И. А. Ерохин — студент, iliaerokhin@yandex.ru;

В. А. Дорожко — аспирант, vova2581@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2582-069X>;

М. А. Афонин — доцент, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, afonin18111956@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7993-9528>;

А. В. Нечаев — кандидат химических наук, генеральный директор, anechaev@rusredmet.ru.

Information about the authors

A. S. Orekhova — student, visssasha@icloud.com;

I. A. Erokhin — student, iliaerokhin@yandex.ru;

V. A. Dorozhko — graduate student, vova2581@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2582-069X>;

M. A. Afonin — associate professor, PhD (Chemistry), senior researcher, afonin18111956@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7993-9528>;

A. V. Nechaev — PhD (Chemistry), CEO, anechaev@rusredmet.ru.

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 669.294:621.762.22/24
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.035

РАЗРАБОТКИ ИНСТИТУТА ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ В ОБЛАСТИ ТЕХНОЛОГИИ ТАНТАЛОВЫХ КОНДЕНСАТОРНЫХ ПОРОШКОВ С УДЕЛЬНЫМ ЗАРЯДОМ ОТ 3 000 ДО 120 000 мкКл/Г

Вениамин Моисеевич Орлов¹, Валерий Николаевич Колосов², Татьяна Юрьевна Прохорова³, Марина Николаевна Мирошниченко⁴, Михаил Валентинович Крыжанов⁵

^{1–5}Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия
Автор, ответственный за переписку: Татьяна Юрьевна Прохорова, t.prokhorova@ksc.ru

Аннотация

Приведены практические результаты исследований Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья (ИХТРЭМС) в области получения танталовых конденсаторных порошков различных классов. Рассмотрены принципиальные технологические схемы и оригинальные решения отдельных, входящих в них операций получения агломерированных осколочных порошков с удельным зарядом 3 000–6 500 мкКл·г⁻¹, натриетермических конденсаторных порошков с удельным зарядом 8 000–70 000 мкКл·г⁻¹ и магниетермических порошков с удельным зарядом 80 000–120 000 мкКл·г⁻¹.

Ключевые слова:

тантал, порошок, удельная поверхность, удельный заряд

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-2022-0017.

Для цитирования:

Разработки Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья в области танталовых конденсаторных порошков с удельным зарядом от 3 000 до 120 000 мкКл/г / В. М. Орлов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 187–191. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.035

Original article

DEVELOPMENTS OF ICT KSC RAS IN THE FIELD OF TECHNOLOGY OF TANTALUM CAPACITOR POWDERS WITH A SPECIFIC CHARGE FROM 3 000 TO 120 000 μC/g

Veniamin M. Orlov¹, Valery N. Kolosov², Tatiana Yu. Prokhorova³, Marina N. Miroshnichenko⁴, Mikhail V. Kryzhanov⁵

^{1–5}I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia
Corresponding author: Tatiana Yu. Prokhorova, t.prokhorova@ksc.ru

Abstract

The results of research in the field of obtaining tantalum capacitor powders in ICT KSC RAS are presented. The basic technological schemes and original solutions of individual operations included in them for obtaining agglomerated electron-beam (EB) powders with a specific charge 3 000–6 500 μC/g, sodium-thermal powders with a specific charge 8 000–70 000 μC/g, and magnesium-thermal tantalum powders (specific charge 80 000–120 000 μC/g) are considered.

Keywords:

tantalum, powders, specific surface area, specific charge

Acknowledgments:

the article was prepared with the support of the federal budget topic of the state assignment for I. V. Tananaev Institute of Chemistry — Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” No FMEZ-2022-0017.

For citation:

Developments of ICT KSC RAS in the field of technology of tantalum capacitor powders with a specific charge from 3 000 to 120 000 μC/g / V. M. Orlov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 187–191. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.035

Введение

Ежегодно в мире более трети всего произведённого тантала потребляется конденсаторной промышленностью [1], большую часть при этом составляет танталовый порошок [2]. Благодаря уникальным

свойствам анодного оксида, служащего диэлектриком, танталовые конденсаторы отличаются высокой надежностью, долговечностью, высокой объёмной эффективностью при работе в широком температурном диапазоне. Это делает их востребованными в различных областях жизнедеятельности человека [3, 4].

В настоящее время в производстве конденсаторов используют три типа танталовых порошков, отличающихся технологией производства и, соответственно, морфологией частиц. Порошки с осколочной формой частиц получают из слитков высокочистого металла методом гидрирования — размола — дегидрирования. Удельный заряд таких порошков не превышает $7\ 000\ \text{мкКл}\cdot\text{г}^{-1}$. Их используют главным образом для изготовления особо надёжных конденсаторов, применяющихся в аппаратуре специального назначения. Для получения порошков с более высоким удельным зарядом от $8\ 000$ до $90\ 000\ \text{мкКл}\cdot\text{г}^{-1}$ применяют натриетермические порошки с развитой формой частиц, изготовленные восстановлением гептафторотанталата калия и подвергнутые дальнейшим обработкам для придания им необходимых в конденсаторостроении характеристик [5]. Необходимость дальнейшей миниатюризации конденсаторов для уменьшения габаритов аппаратуры предложен способ восстановления пентаоксида тантала парами магния. Удельный заряд анодов конденсаторов из таких порошков достигает $100\ 000$ – $150\ 000\ \text{мкКл}\cdot\text{г}^{-1}$ и выше [6].

В работе приведены практические результаты выполненных в ИХТРЭМС исследований по разработке технологии всех трех типов конденсаторных порошков.

Результаты

Порошки с осколочной формой частиц

Исследования по технологии электролитических конденсаторных танталовых порошков в лаборатории металлургии редких элементов начались с момента ее создания в декабре 1963 г. Первичный порошок получали электролизом оксифторидных расплавов [7]. Порошок прессовали в таблетки, подвергали вакуумному рафинированию при температуре 2073 – $2173\ \text{К}$, гидрировали, размывали и дегидрировали по обычной методике. Технология прошла опытно-промышленную проверку на Ульбинском металлургическом заводе (УМЗ). Удельный заряд был на $15\ \%$ выше, чем у порошков аналогичного гранулометрического состава, полученных из слитков.

В дальнейшем был разработан способ гидрирования — дегидрирования с использованием водорода в замкнутом цикле. Принципиальная схема процесса приведена на рис. 1, а. Способ в промышленном масштабе для получения порошков ниобия был освоен в 1977 – 1978 гг. в АО «Силмет» и в 1995 – 1997 гг. в АО «ЧМЗ».

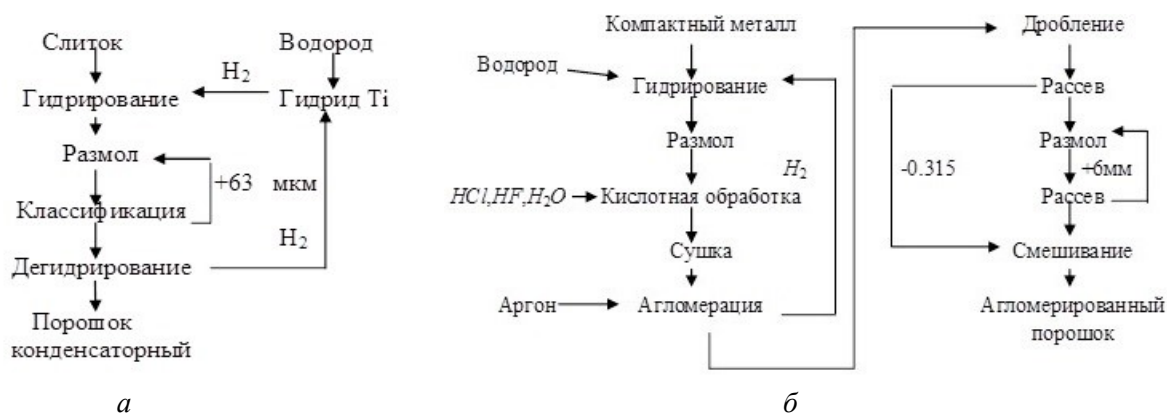


Рис. 1. Принципиальная схема процесса: а — гидрирования — дегидрирования; б — получения агломерированных конденсаторных порошков с использованием водорода в замкнутом цикле

Увеличение удельного заряда конденсаторов связано с уменьшением размера частиц используемых порошков, что вызывает определенные трудности у потребителей. Более перспективно использование порошков, полученных агломерацией мелкодисперсных частиц [8]. Нами была разработана оригинальная технология агломерации непосредственно порошка гидрида с использованием водорода в замкнутом цикле (рис. 1, б). Для ее реализации в соответствии с решением координационного совета

по металлургии тантала от 22 июня 1989 г. в АО «УМЗ» была создана опытно-промышленная установка. По результатам испытаний опытно-промышленных партий порошков предприятие выпустило ТУ 120 РК 76224400-410-93 на порошок танталовый агломерированный. По этим ТУ начиная с 1998 г. на модельной установке ИХТРЭМС по договорам с предприятиями изготовлено около 4 т порошков с удельным зарядом 4 500–6 500 мкКл·г⁻¹. Порошки использовали в серийном производстве АО «Завод мезон», АО «Реконд», АО «НИИ “Тириконд”». Применение агломерированных порошков взамен промышленных порошков 5-го класса позволило увеличить выход годных конденсаторов и повысить их качество.

На основании проведённых исследований разработаны исходные данные для проектирования промышленного производства осколочных агломерированных порошков тантала конденсаторного класса методом гидрирования — размола — дегидрирования в АО «ЧМЗ».

Натриетермические конденсаторные порошки

Существует большое количество вариантов ведения процесса восстановления K₂TaF₇ натрием. Как показали наши исследования, наиболее перспективным является восстановление в расплаве. Способ позволяет, меняя условия восстановления и состав расплава, получать порошки с удельным зарядом от 8 000 до 100 000 мкКл·г⁻¹.

В целом технологическая схема получения магниетермического порошка тантала конденсаторного класса включает в себя следующие операции: подготовку натрия и солей; восстановление подачей жидкого натрия на поверхность расплава солей, содержащего гептафторотанталат калия в требуемой концентрации; извлечение реакционной массы и ее выщелачивание водой с добавкой небольшого количества HCl для нейтрализации щелочи; агломерацию первичного натриетермического порошка; размол агломерата с выделением нужной фракции; легирование порошка фосфором; его твердофазное раскисление магнием с последующим выщелачиванием избытка восстановителя и MgO раствором кислоты; отмывку порошка от кислоты и его сушку.

Несмотря на такие многочисленные операции, основные характеристики порошка, в частности величина удельной поверхности, формируются на стадии восстановления. Для укрупненной проверки разрабатываемых режимов была создана модельная установка, реактор которой позволял получать до 8 кг порошка Ta за один цикл восстановления. На первой стадии были разработаны условия получения порошков с удельным зарядом 8 000–10 000 (К-10), 10 000–12 000 (К-12), 12 000–14 000 (К-14). Порошки по содержанию примесей, насыпной плотности и текучести полностью удовлетворяли требованиям производителей конденсаторов. Совместно с АО «НИИ “Тириконд”» были выпущены технические условия ТУ ТЦАФ.6700093.001 от 10 февраля 1994 г. Всего по этим ТУ было изготовлено более 250 кг порошков типа К-12 и К-14, которые использовали в производстве в АО «Мезон», АО «НИИ “Тириконд”», АО «Элеконд», НЗР «Оксид».

Дальнейшее повышения удельной поверхности натриетермических порошков достигалось за счет разных технологических приемов, основным из которых было восстановление в расплаве с повышенным содержанием кислорода [9, 10]. При этом в расплаве образуются оксисоединения, служащие ингибиторами роста частиц порошка. Все образующиеся при восстановлении побочные продукты растворимы и не загрязняют порошок. В результате получены порошки с удельным зарядом до 100 000 мкКл·г⁻¹ [11]. По результатам их технологического опробования ТУ ТЦАФ.6700093.001 были дополнены требованиям к порошкам с зарядом 20 000–70 000 мкКл·г⁻¹ (К-20, К-30, К-50 и К-70). На технические решения, принятые при разработке технологии, получено семь патентов РФ. В 2018 г. АО «ЧМЗ» переданы исходные данные для проектирования промышленного производства натриетермических порошков тантала конденсаторного класса.

Магниетермические конденсаторные порошки

Для получения удельного заряда конденсаторов на уровне 100 000 мкКл·г⁻¹ и более используют танталовые порошки, полученные восстановлением пентаоксида тантала парами магния [6]. Нами исследованы влияние температуры в интервале 750–850 °С и остаточного давления аргона в реакторе 3–10 кПа на характеристики восстановленного порошка тантала, а также режимы последующих операций для придания конденсаторному порошку необходимых в производстве характеристик. Это позволило по договору с АО «НИИ “Тириконд”» в 2019–2021 гг. выполнить исследования по разработке технологии магниетермических танталовых конденсаторных порошков с удельным зарядом

от 80 000 до 120 000 $\text{мкКл}\cdot\text{г}^{-1}$. Процесс восстановления вели в укрупненном реакторе с разовой загрузкой пентаоксида до 500 г. Удельная поверхность полученных первичных порошков была на уровне $5 \text{ м}^2/\text{г}$, содержание кислорода — около 1,5 %.

Получение анодов конденсаторов с удельным зарядом 100 000–150 000 может быть обеспечено при удельной поверхности порошков на уровне всего $3\text{--}3,5 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ [6]. Большая удельная поверхность приводит к повышенному содержанию кислорода в спеченных анодах и ухудшению их параметров. Модификацию характеристик первичных порошков для уменьшения поверхности и улучшения текучести осуществляли тремя путями: 1) термообработкой предварительно гранулированного порошка в вакууме с последующим раскислением (ТПП); 2) раскислением порошка без предварительной термообработки (РП); 3) термообработкой реакционной массы (ТРМ) [12]. Принципиальная технологическая схема получения магнетермического конденсаторного порошка этими тремя способами представлена на рис. 2.



Рис. 2. Принципиальная схема получения магнетермического конденсаторного порошка

Удельная поверхность термообработанных порошков составляла от 2,4 до $3,0 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$. Что касается текучести, то только агломерация ТПП при температуре $1150\text{--}1250 \text{ }^\circ\text{C}$ с последующим раскислением в парах магния позволила получить конденсаторный порошок с достаточной текучестью ($11\text{--}14 \text{ с} / 25 \text{ г}$). Следует заметить, что проблема с текучестью достаточно просто решается в случае использования в качестве прекурсора специально гранулированного пентаоксида тантала [13]. Опытные партии порошков прошли технологическое опробование в АО «НИИ “Гириконд”». По содержанию примесей и параметрам анодов порошки полностью соответствовали техническому заданию. На основании полученных результатов разработаны технические условия ТУ 24.45.30-001-24903273-2021 на порошки танталовые конденсаторные классов К-80, К-90, К-100, К-120.

Выводы

Разработаны основы технологии агломерированных осколочных, натриетермических и магнетермических танталовых конденсаторных порошков, обеспечивающие возможность создания отечественного промышленного производства.

Список источников

1. Stratton P., Anderson J., Baylis R. The changing face of tantalum // T.I.C. bulletin. 2018. No. 172. P. 16–21.
2. Knudson D. The T.I.C. annual statistics presentation // T.I.C. bulletin. 2020. No. 180. P. 10–15.
3. Zednicek T. Tantalum capacitors: current trends and potential future // T.I.C. bulletin. 2019. No. 176. P. 15–21.
4. Zednicek T. Tantalum capacitors in 5G infrastructure // T.I.C. bulletin. 2021. No. 184. P. 13–15.
5. Прохорова Т. Ю., Орлов В. М., Мирошниченко М. Н., Колосов В. Н. Влияние условий агломерации натриетермических танталовых порошков на их характеристики // Металлы. 2014. № 4. С. 86–89.
6. Haas H., Schnitter C., Sato N. et al. Challenge: Highest Capacitance Tantalum Powders. CARTS Symposium Proceedings, March 30 to April 2, 2009, Jacksonville, Florida. 2009. P. 209–212.
7. Константинов В. И., Амосов В. М. Производство электролитического тантала, ниобия и их сплавов // Цветные металлы. 1962. № 8. С. 72–76.
8. Орлов В. М., Рюнгенен Т. И., Новичков В. Ю. Оптимизация пористой структуры анодов электролитических конденсаторов // Порошковая металлургия. 1986. № 11. С. 27–31.
9. Колосов В. Н., Орлов В. М., Мирошниченко М. Н. и др. Влияние содержания кислорода в расплаве на характеристики натриетермических танталовых порошков // Металлы. 2009. № 1. С. 99–104.

10. Колосов В. Н., Орлов В. М., Мирошниченко М. Н., Прохорова Т. Ю. Получение порошков тантала натриетермическим восстановлением термообработанного на воздухе гептафторотанталата калия // Неорганические материалы. 2015. Т. 51, № 2. С. 157–162.
11. Колосов В. Н., Мирошниченко М. Н., Орлов В. М., Прохорова Т. Ю. Получение натриетермических танталовых порошков с удельным зарядом до 100000 мкКл/г // Металлы. 2011. № 4. С. 67–70.
12. Орлов В. М., Прохорова Т. Ю. Исследование термической обработки магниетермических порошков тантала и ниобия. Металлы. 2017. № 6. С. 3–10.
13. Michaelis A., Schnitter C., Reichert K. et al. New Tantalum Metal Powder Quality for Solid Electrolyte Capacitors // Proceedings 16th Passive Components Conference CARTS-EUROPE 2002, 14th–17th October 2002, Nice, Port St. Laurent, France. 2002. P. 209–212.

References

1. Stratton P., Anderson J., Baylis R. The changing face of tantalum. *T.I.C. bulletin*, 2018, no. 172, pp. 16–21.
2. Knudson D. The T.I.C. annual statistics presentation. *T.I.C. bulletin*, 2020, no. 180, pp. 10–15.
3. Zednicek T. Tantalum capacitors: current trends and potential future. *T.I.C. bulletin*, 2019, no. 176, pp. 15–21.
4. Zednicek T. Tantalum capacitors in 5G infrastructure. *T.I.C. bulletin*, 2021, No. 184, pp. 13–15.
5. Prokhorova T. Yu., Orlov V. M., Miroshnichenko M. N., Kolosov V. N. [Influence of agglomeration conditions of sodium-thermal tantalum powders on their characteristics]. *Metally* [Metals], 2014, no. 4, pp. 86–89. (In Russ.).
6. Haas H., Schnitter C., Sato N., Karabulut H., Fujimori Y., Thomas O. Challenge: Highest Capacitance Tantalum Powders. *CARTS Symposium Proceedings*, March 30 to April 2, 2009, Jacksonville, Florida. 2009, pp. 209–212.
7. Konstantinov V. I., Amosov V. M. Proizvodstvo elektroliticheskogo tantala, niobiya i ikh splavov [Production of electrolytic tantalum, niobium and their alloys]. *Tsvetnye metally* [Non-ferrous metals], 1962, no. 8, pp. 72–76. (In Russ.).
8. Orlov V. M., Rungenen T. I., Novichkov V. Yu. Optimizatsiya poristoy struktury anodov elektroliticheskikh kondensatorov [Optimization of the porous structure of the anodes of electrolytic capacitors]. *Poroshkovaya metallurgiya* [Powder metallurgy], 1986, no. 11, pp. 27–31. (In Russ.).
9. Kolosov V. N., Orlov V. M., Miroshnichenko M. N., Prokhorova T. Yu., Masloboeva S. M., Belyavskii A. T. Effect of the Oxygen Content in a Salt Solution on the Characteristics of Sodium-Reduced Tantalum Powders. *Russ. Metall*, 2009, vol. 2009, pp. 88–92.
10. Kolosov V. N., Orlov V. M., Miroshnichenko M. N., Prokhorova T. Yu. Preparation of Tantalum Powders via the Sodium Reduction of Potassium Heptafluorotantalate Heat-Treated in Air. *Inorganic Materials*, 2015, vol. 51, no. 2, pp. 116–121.
11. Kolosov V. N., Miroshnichenko M. N., Orlov V. M., Prokhorova T. Yu. Manufacture of Sodium-Reduced Tantalum Powders with a Specific Capacity up to 100000 CV/g. *Russian Metallurgy*, 2011, vol. 2011, no. 7, pp. 660–662.
12. Orlov V. M., Prokhorova T. Yu. Heat Treatment of Tantalum and Niobium Powders Prepared by Magnesium-Thermic Reduction. *Russian Metallurgy*, 2017 vol. 2017, no. 11, pp. 905–911.
13. Michaelis A., Schnitter C., Reichert K., Wolf R., Merker U. New Tantalum Metal Powder Quality for Solid Electrolyte Capacitors. *Proceedings 16th Passive Components Conference CARTS-EUROPE 2002*, 14th–17th October 2002, Nice, Port St. Laurent, France, 2002, pp. 209–212.

Информация об авторах

В. М. Орлов — доктор технических наук, главный научный сотрудник, v.orlov@ksc.ru;

В. Н. Колосов — доктор технических наук, главный научный сотрудник, v.kolosov@ksc.ru;

Т. Ю. Прохорова — кандидат технических наук, старший научный сотрудник, <http://orcid.org/0000-0002-1001-5030>;

М. Н. Мирошниченко — кандидат технических наук, научный сотрудник, m.miroshnichenko@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5925-4561>;

М. В. Крыжанов — кандидат технических наук, научный сотрудник, m.kryzhanov@ksc.ru.

Information about the authors

V. M. Orlov — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher, v.orlov@ksc.ru;

V. N. Kolosov — Dr. Sc. (Engineering), Chief Researcher, v.kolosov@ksc.ru;

T. Yu. Prokhorova — PhD (Engineering), Senior Researcher, <http://orcid.org/0000-0002-1001-5030>;

M. N. Miroshnichenko — PhD (Engineering), Researcher m.miroshnichenko@ksc.ru, <http://orcid.org/0000-0002-5925-4561>;

M. V. Kryzhanov — PhD (Engineering), Researcher, m.kryzhanov@ksc.ru.

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 546.05, 54.05
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.036

СИНТЕЗ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГИДРОКСИАПАТИТА И ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКОН МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ

Марина Владимировна Папезжук¹, Елизавета Михайловна Пилунова², Сергей Николаевич Иванов³, Роман Павлович Якупов⁴

^{1, 2, 3, 4}Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

¹marina-marina322@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8187-9819>

²pilunovaelizaveta@yandex.ru

³ivanin18071993@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9352-5970>

⁴yakupov@sfsedu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8872-1640>

Аннотация

Приведены результаты получения микрокристаллического гидроксиапатита (без добавок, с добавками желатина, ЭДТА, ПВП, ПВС). Методом РЭМ установлено, что добавки в значительной степени влияют на морфологию поверхности частиц гидроксиапатита. Соотношение Са/Р в образцах определено с использованием энергодисперсионного анализа. На основе синтезированного гидроксиапатита получены волокна методом электроформования.

Ключевые слова:

гидроксиапатиты, электроформование, волокна, РЭМ

Для цитирования:

Синтез микрокристаллического гидроксиапатита и получение волокон методом электроформования на его основе / М. В. Папезжук [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 192–196. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.036

Original article

SYNTHESIS OF MICROCRYSTALLINE HYDROXYAPATITE AND PRODUCTION OF FIBER BY ELECTROSPINNING ON ITS BASIS

Marina V. Papezhuk¹, Elizaveta M. Pilunova², Sergey N. Ivanin³, Roman P. Yakupov⁴

^{1, 2, 3, 4}Kuban State University, Krasnodar, Russia

¹marina-marina322@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-8187-9819>

²pilunovaelizaveta@yandex.ru

³ivanin18071993@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-9352-5970>

⁴yakupov@sfsedu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-8872-1640>

Abstract

The results of obtaining microcrystalline hydroxyapatite (without additives, with additives of gelatin, EDTA, PVP, PVAL) are presented. It was established by SEM that additives significantly affect the surface morphology of hydroxyapatite particles. The Ca/P ratio in the samples was determined using energy dispersive analysis. Based on synthesized hydroxyapatite, fibers were obtained by electrospinning.

Keywords:

hydroxyapatites, electrospinning, fibers, SEM

For citation:

Synthesis of microcrystalline hydroxyapatite and production of fiber by electrospinning on its basis / M. V. Papezhuk [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 192–196. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.036

Введение

В последнее время электроформованные полимерные нановолокна нашли применение в системах доставки лекарственных препаратов. Волокнистые материалы имеют огромное преимущество в связи с высоким отношением поверхности к объему волокон [1, 2]. На основе волокон можно изготавливать костные каркасы из синтетического гидроксиапатита (ГА ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)).

Гидроксиапатит является биосовместимым минеральным веществом [3–5], разрешенным для использования в биомедицинских целях. В последнее время ГА представляет интерес с точки зрения ближайшего аналога костной ткани. Кроме того, ГА имеет остеоиндуктивные свойства [6]. Важно получение микрокристаллического ГА, что обеспечит его включение в полимерные волокна. Использование органических добавок в процессе синтеза увеличивает площадь поверхности материала за счет образующихся пор на поверхности ГА.

Волокна могут быть изготовлены с большим разнообразием полимеров. В качестве полимеров для приготовления формовочного раствора могут использоваться: поли(виниловый спирт), поли(этиленоксид), поли(рота-капролактон), хитозан, полиакриловая кислота, этилцеллюлоза, ацетат целлюлозы, гидроксипропилметилцеллюлоза, поли(L-молочная кислота), поли(молочно-гликолевая кислота), поли(акрилонитрил), ацетат целлюлозы фталат и полиуретан [1]. Особый интерес привлекают биосовместимые полимеры, способные к деградации в организме, например: поли(виниловый спирт) (ПВС), поли(винилпирролидон) (ПВП). Такие полимеры могут послужить имплантационной опорой. Для удаления опоры из организма не требуется операция, поскольку резорбируемый полимер абсорбируется и разрушается организмом [7]. С точки зрения регенерации тканей эти полимеры представляют интерес, поскольку они снижают риск отторжения организмом имплантата или ответа иммунной системы.

Целью данной работы являлось получение микрокристаллического ГА и получение волокнистых материалов с включением в их состав ГА.

Результаты

Синтез ГА без добавок проводили по следующей методике. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ массой 3,54 г растворяли в 10 мл воды, далее готовили раствор гидрофосфата аммония растворением $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 1,19 г в 10 мл воды. К раствору нитрата кальция порциями в течение 10 мин приливали при постоянном перемешивании гидрофосфат аммония, поддерживая температуру раствора 40–60 °С. pH раствора поддерживали на уровне 8–9 с помощью 25 %-го раствора аммиака. Контролируя pH и температуру, оставляли раствор на магнитной мешалке на 2 ч, а после оставляли на 44 ч для старения. Затем осадок отфильтровывали на воронке Бюхнера и промывали на фильтре горячей дистиллированной водой и высушивали в сушильном шкафу при 100 °С 2 ч, затем при 250 °С в течение часа. После сушки полученные образцы отжигали в муфельной печи при 900 °С в течение 2 ч.

В качестве добавок использовали ПВП, ПВС, желатин и ЭДТА. Синтезы проводили по аналогичной методике. Добавка желатина, ПВС, ПВП составила 2,75 г, добавка двухводного Na_2 -ЭДТА — 5, 58 г.

Качественный состав образцов определяли методом ИК-спектроскопии. Спектры ИК были записаны на ИК-Фурье спектрометре VERTEX 70. Опираясь на литературные данные [8, 9], для синтезированных образцов ГА удалось определить основные характеристические частоты колебаний групп PO_4 , OH .

Как видно из табл. 1, в ИК-спектрах образца ГА, высушенного при 100 °С, присутствуют пики 1416 см^{-1} , 827 см^{-1} , соотносимые с группой CO_3 . Группа NO_3 также присутствует в ИК-спектре. Нагревание до 900 °С приводит к разложению карбоната кальция, сигналы CO_3 группы отсутствуют на ИК-спектрах образцов, прокаленных при 900 °С. Результаты согласуются с данными термического анализа.

Термический анализ образцов проводили на приборе Netzsch STA 409 PC/PG в интервале 25–1000 °С в открытом платиново-родиевом тигле на воздухе с использованием Al_2O_3 в качестве инертного стандарта. Скорость нагрева составляла $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Таблица 1

Полосы поглощения ГА в ИК-спектре

Характеристические частоты синтезированных образцов	Колебательные частоты, $\nu \text{ см}^{-1}$						Литературные данные ГА лит.
	Экспериментальные данные						
	ГА 100 °С	ГА 900 °С	ГА желатин	ГА ПВП	ГА ПВС	ГА ЭДТА	
PO_4 изгиба ν^4	559	–	–	588	563	563	564
PO_4 изгиба ν^4	600	600	600	605	600	604	610
OH структурная	631	631	633	–	631	–	650
CO_3 групповая ν^3	827	–	876	–	876	–	–
PO_4 растяжения ν^1	962	962	962	972	962	978	962
PO_4 изгиба ν^3	1020	1024	1022	1026	1026	1024	1029
PO_4 изгиба ν^3	1090	1088	1087	–	1087	1076	1092
CO_3 групповая ν^3	1416	–	1413	–	1413	–	–
CO_3 групповая ν	–	–	1454	–	–	–	–
OH структурная	3570	3572	3572	–	3572	–	3567
Вода	3239	–	–	–	–	–	–
	3052	–	–	–	–	–	–
$\delta \text{ OH}$	1755	–	–	–	–	–	–
NO_3	1315	–	–	–	–	–	–
NO_3	827	–	–	–	–	–	–

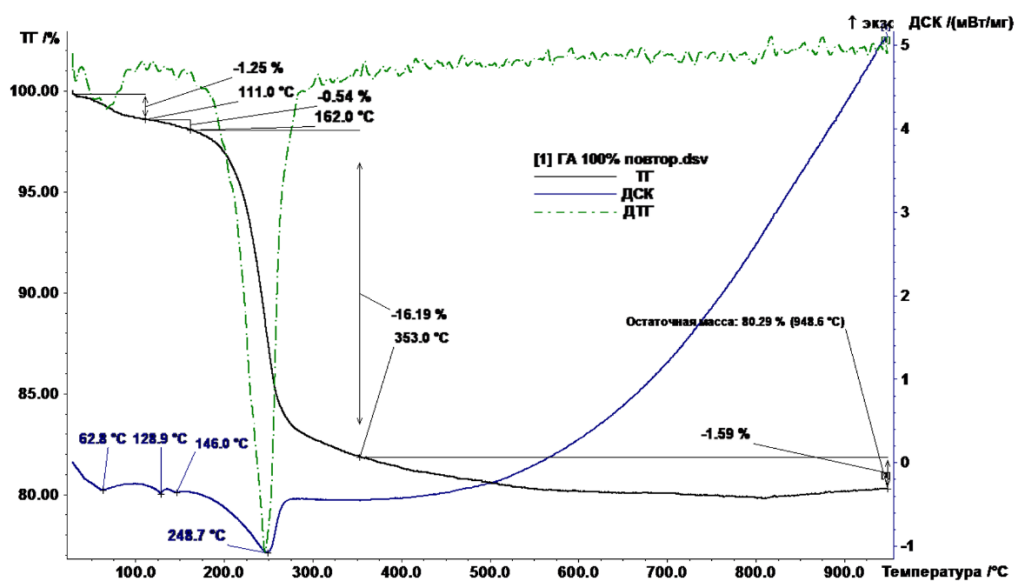


Рис. 1. Термограмма порошка ГА без добавок, отожженного при 900 °С

Согласно термогравиметрическому (ТГ) анализу, масса порошка ГА без добавок при нагревании до 948,6 °С снижается до 80,29 %. Это указывает на то, что до 1000 °С вещество осталось термически устойчивым. Процесс термического разложения можно разбить на этапы: первый — удаление сорбированной воды и углекислого газа (1,25 % 111 °С, 0,54 % 162 °С), второй — разложение нитрата аммония (248 °С), третий этап может быть связан с разложением карбоната гидроксиапатита и отщеплением CO_2 (16,19 % при 353 °С).

Растровая электронная микроскопия использовалась для оценки размеров частиц и изучения морфологии поверхности образцов ГА. Снимки РЭМ образцов без добавок, отожженных при разной температуре, и образцов с добавками, отожженных при 900 °С, приведены на рис. 2.

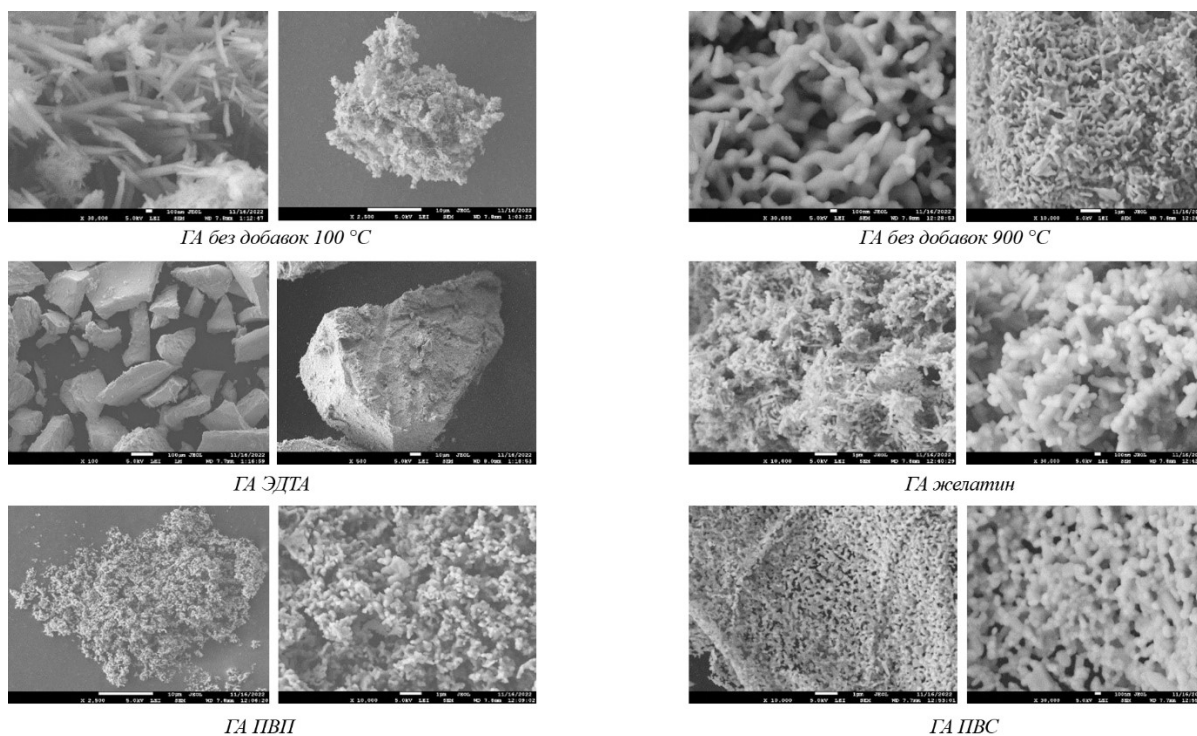


Рис. 2. РЭМ синтезированных ГА

С использованием энергодисперсионной приставки Incaх-sight к электронному микроскопу проводился элементный анализ образцов ГА (табл. 2).

Таблица 2

Элементный состав (ат. %) образцов ГА, синтезированных с органическими добавками

	Добавка				
	ГА без добавок	ГА желатин	ГА ПВП	ГА ПВС	ГА ЭДТА
Ca	19,22	18,21	23,04	18,24	27,52
P	15,17	8,71	16,45	13,27	18,18
O	65,62	28,84	60,51	68,49	54,30
C	–	44,23	–	–	–
Ca/P	1,27	2,09	1,4	1,37	1,51

Были получены волокна методом электроформования на основе ГА без добавок, отожженного при 900 °С. В качестве полимера для приготовления вязкого формовочного раствора использовали ПВП. Как видно из микрофотографий на рис. 3, распределение частиц ГА равномерное, ГА включен в волокна ПВП.

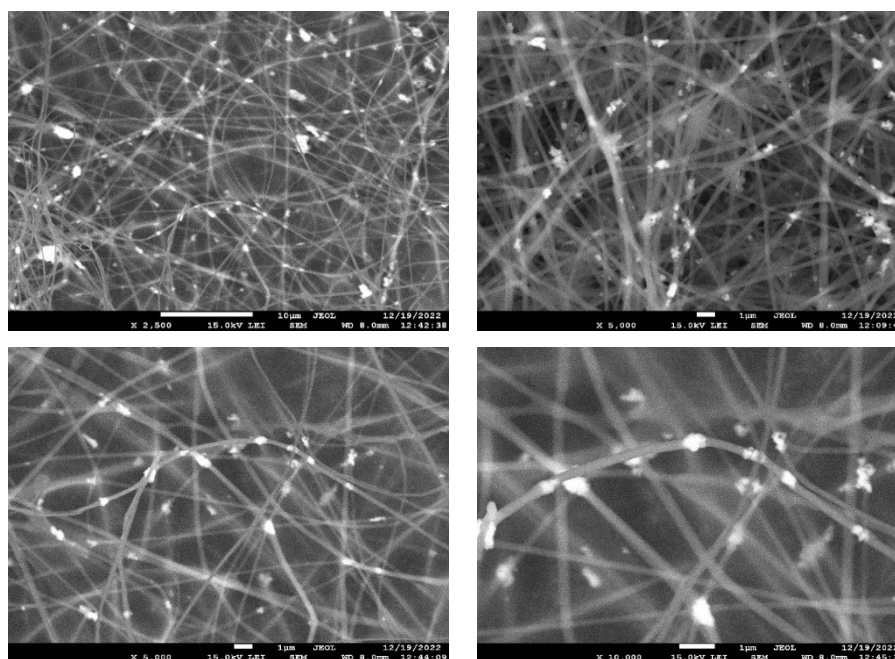


Рис. 3. РЭМ волокон ПВП с включением ГА

Выводы

Получены образцы ГА без добавок и с добавками. На морфологию поверхности в значительной мере влияет добавка. В случае добавок (желатина, ПВП, ПВС) образцы получились с высокопористой поверхностью. Соотношение Ca/P в образцах близко к биогенному ГА, наиболее близкое значение имеет образец ГА желатин. На основе синтезированных ГА можно получить волокна методом электроформования. Образец ГА 900 °С при формовании волокон из ПВП равномерно распределяется в волокнах. На основе полученных волокон можно получить материал, обладающий остеогенными свойствами.

Список источников

1. Torres-Martínez E. J., Bravo J. M. C., Medina A. S., González G. L. P., Gómez L. J. V. A Summary of Electrospun Nanofibers as Drug Delivery System: Drugs Loaded and Biopolymers Used as Matrices // *Current Drug Delivery*. 2018. V. 15. P. 1360–1374.
2. Shin Y. M., Hohman M. M., Brenner M. P., Rutledge G. C. Electrospinning: a whipping fluid jet generates submicron polymer fibers // *Applied Physics Letters*. 2001. V. 78, №. 8. P. 1149–1151.
3. Леонтьев В. К. Биологически активные синтетические кальций-фосфатсодержащие материалы для стоматологии // *Стоматология*. 1996. № 5. С. 4–6.

4. Ковылин Р. С., Алейник Д. А., Федюшкин И. Л. Современные пористые полимерные имплантаты: получение, свойства, применение // Высокомолекулярные соединения. Серия С. 2021. Т. 63, № 1. С. 33–53.
5. Yan Y., Chen H., Zhang H., Guo C., Yang K., Chen K., Cheng R., Qian N., Sandler N., Zhang Y. S., Shen H., Qi J., Cui W., Deng L. Vascularized 3D printed scaffolds for promoting bone regeneration // *Biomaterials*. 2019. V. 190–191. P. 97.
6. Velasco Barraza R., Alvarez Suarez A. S., Villarreal Gómez L. J., Paz González J. A.; Iglesias A. L.; Vera Graziano R. Designing a low-cost electrospinning device for practical learning in a bioengineering biomaterials course // *Rev. Mex. Ing. Bioméd.* 2016. V. 37, № 1. P. 7–16.
7. Штильман М. И., Подкорытова А. В., Немцев С. В., Кряжев В. Н. Технология полимеров медико-биологического назначения. Полимеры природного происхождения. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. 328 p.
8. Anunziata O. A., Maria L., Beltramone M. R. Hydroxyapatite/MCM-41 and SBA-15 Nano-Composites: Preparation, Characterization and Applications // *J. Materials*. 2009. V. 2. P. 1508–1519.
9. Голощапов Д. Л., Кашкаров В. М., Румянцева Н. А., Середин П. В., Леньшин А. С., Агапов Б. Л., Домашевская Э. П. Получение нанокристаллического гидроксиапатита методом химического осаждения с использованием биогенного источника кальция // *Конденсированные среды и межфазные границы*. Т. 13, № 4. С. 427–441.

References

1. Torres-Martínez E. J., Bravo J. M. C., Medina A. S., González G. L. P., Gómez L. J. V. A Summary of Electrospun Nanofibers as Drug Delivery System: Drugs Loaded and Biopolymers Used as Matrices. *Current Drug Delivery*, 2018, vol. 15, pp. 1360–1374.
2. Shin Y. M., Hohman M. M., Brenner M. P., Rutledge G. C. Electrospinning: a whipping fluid jet generates submicron polymer fibers. *Applied Physics Letters*, 2001, vol. 78, no. 8, pp. 1149–1151.
3. Leontiev V. K. Biologicheski aktivnye sinteticheskie kal'cij-fosfatsoderzhashchie materialy dlya stomatologii [Biologically active synthetic calcium-phosphate-containing materials for dentistry]. *Stomatologiya* [Stomatology], 1996, no. 5, pp. 4–6. (In Russ.).
4. Kovylin R. S., Aleinik D. A., Fedyushkin I. L. Sovremennye poristye polimernye implantaty: poluchenie, svojstva, primeneniye [Modern porous polymeric implants: preparation, properties, applications]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya S* [High-molecular compounds. Series S], 2021, vol. 63, no. 1, pp. 33–53. (In Russ.).
5. Yan Y., Chen H., Zhang H., Guo C., Yang K., Chen K., Cheng R., Qian N., Sandler N., Zhang Y. S., Shen H., Qi J., Cui W., Deng L. Vascularized 3D printed scaffolds for promoting bone regeneration. *Biomaterials*, 2019, vol. 190–191, p. 97.
6. Velasco Barraza R., Alvarez Suarez A. S., Villarreal Gómez L. J., Paz González J. A., Iglesias A. L., Vera Graziano R. Designing a low-cost electrospinning device for practical learning in a bioengineering biomaterials course. *Rev. Mex. Ing. Bioméd.* 2016, vol. 37, no. 1, pp. 7–16.
7. Shtilman M. I., Podkorytova A. V., Nemtsev S. V., Kryazhev V. N. *Tekhnologiya polimerov mediko-biologicheskogo naznacheniya. Polimery prirodnoy proiskhozhdeniya* [Technology of polymers for medical and biological purposes. polymers of natural origin]. Moscow, BINOM. Knowledge Laboratory, 2015, 328 p. (In Russ.).
8. Anunziata O. A., Maria L., Beltramone M. R. Hydroxyapatite/MCM-41 and SBA-15 Nano-Composites: Preparation, Characterization and Applications. *J. Materials*, 2009, vol. 2, pp. 1508–1519.
9. Goloshchapov D. L., Kashkarov V. M., Rumyantseva N. A., Seredin P. V., Lenshin A. S., Agapov B. L., Domashevskaya E. P. Poluchenie nanokristallicheskogo gidroksiapatita metodom himicheskogo osazhdeniya s ispol'zovaniem biogennogo istochnika kal'ciya [Obtaining nanocrystalline hydroxyapatite by chemical precipitation with using a biogenic source of calcium]. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granicy* [Condensed media and interphase boundaries], vol. 13, no. 4, pp. 427–441. (In Russ.).

Информация об авторах

М. В. Папезжук — аспирант;
Е. М. Пилунова — студент;
С. Н. Иванин — кандидат химических наук, преподаватель;
Р. П. Якупов — аспирант.

Information about the authors

M. V. Papezhuk — post-graduate student;
E. M. Pilunova — student;
S. N. Ivanin — candidate of chemical sciences, lecturer;
R. P. Yakupov — post-graduate student.

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 546.63'226+66.082.2:065.5
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.037

СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОСАЖДЕНИЯ СКАНДИЯ В УСЛОВИЯХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДВОЙНЫХ СУЛЬФАТОВ СО ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ ИЛИ АММОНИЕМ

Лилия Александровна Пасечник

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия, pasechnik@ihim.uran.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0631-5287>

Аннотация

Приведены результаты поведения скандия в сульфатных системах, полученных при переработке красных шламов глиноземного производства. Показано, что кристаллизующийся в выбранных условиях сульфоскандат аммония $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$ имеет большие перспективы в качестве гравиметрической формы. Осаждение $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$ обладает высокой селективностью для отделения скандия от других распространенных компонентов растворов, о чем свидетельствуют высокие коэффициенты разделения скандия и другого металла $\beta_{\text{Sc}/\text{M}}$, например, для пары с алюминием $\beta_{\text{Sc}/\text{Al}} = 4280$. Дополнительно установлена возможность селективного осаждения менее растворимой двойной соли $\text{KSc}(\text{SO}_4)_2$. Продукт перекристаллизации и прокаливания содержит 99 % Sc_2O_3 .

Ключевые слова:

скандий, сульфаты, кристаллизация, селективность

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук № АААА-А19-119031890028-0.

Для цитирования:

Пасечник Л. А. Селективность осаждения скандия в условиях кристаллизации двойных сульфатов со щелочными металлами или аммонием // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 197–202. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.037

Original article

SELECTIVITY OF SCANDIUM PRECIPITATION UNDER CONDITIONS OF CRYSTALLIZATION OF DOUBLE SULFATES OF ALKALI METALS OR AMMONIUM

Liliya A. Pasechnik

Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia, pasechnik@ihim.uran.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0631-5287>

Abstract

The results of the scandium behavior in sulfate systems obtained during the processing of alumina production red mud were presented. It is shown that ammonium sulfoscandate $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$ crystallizing under the chosen conditions has great prospects as a gravimetric form. The precipitation of $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$ has a high selectivity in the separation of scandium from other components of solutions, as evidenced by the higher separation factors between scandium and impurities of the most common metals $\beta_{\text{Sc}/\text{M}}$ (for example, for a pair with aluminum $\beta_{\text{Sc}/\text{Al}} = 4280$). Additionally, the possibility of selective precipitation of a less soluble double salt $\text{KSc}(\text{SO}_4)_2$ has been established. The product of recrystallization and calcination contains 99% Sc_2O_3 .

Keywords:

scandium, sulfates, crystallization, selectivity

Acknowledgments:

the article was prepared with the support of the federal budget topic of the state assignment for The Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences No АААА-А19-119031890028-0.

For citation:

Pasechnik L. A. Selectivity of scandium precipitation under conditions of crystallization of double sulfates of alkali metals or ammonium // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 197–202. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.037

Введение

Целым рядом уникальных свойств — высокой механической прочностью, температурной устойчивостью, коррозионной и радиационной стойкостью — обладают скандийсодержащие сплавы, использующиеся уже в настоящее время в самых ответственных изделиях авиа- и космических аппаратов, в материалах реакторостроения и ядерной энергетики [1–3]. Различные соединения скандия являются перспективными компонентами новых составов высокотемпературной керамики, твердых электролитов, оптических материалов и систем памяти [4, 5].

Скандий, являясь рассеянным элементом, в природе содержится в очень незначительных количествах в рудах других металлов. Известные скандиеносные минералы являются промышленным источником таких элементов, как U, Al, Fe, Cr, Ni, Zr, Ti, W, Be, а также редкоземельных элементов (РЗЭ). Технологии попутного извлечения скандия уже в разных странах внедрялись при переработке руд урана, циркония, титана и вольфрама [6, 7], при этом в России долгое время производство скандия отсутствовало. В стадии разработки находятся варианты перспективных технических решений для потенциального источника скандия — красных шламов, отходов переработки бокситов на глинозем. Опубликованы данные о том, что ОК «РУСАЛ» на экспериментальном участке отрабатывает получение оксида скандия в качестве побочного продукта [8]. Опытная установка по экстракционному извлечению скандия из сернокислых растворов подземного выщелачивания урана введена в эксплуатацию компанией «Далур» в Курганской области [9]. Несмотря на уникальные свойства и появление собственных производств, масштабное использование скандия сдерживается его высокой стоимостью, что наталкивает на необходимость поиска дешевых и эффективных технологических процессов.

Целью данной работы является изучение возможности селективного осаждения скандия из многокомпонентных сернокислых растворов в виде двойных солей с одновалентными катионами. Кристаллизация двойных сульфатов РЗЭ является классическим методом их разделения. Этот метод разрабатывается для разделения РЗЭ по подгруппам и особенно удобен для концентрирования тяжелых лантаноидов из природных смесей, обогащенных лантаном, церием, неодимом и празеодимом, попутно с очисткой от примесей фосфора, титана, ниобия и других элементов. Изучение распределения индивидуальных элементов между осадком и раствором при их совместном присутствии, зависящее от растворимости и сокристаллизации, является необходимым этапом в обосновании выбранных параметров селективности. Стоит отметить, что сами по себе двойные сульфаты РЗЭ и щелочных металлов обладают не только высокой термической стабильностью, но и другими важными функциональными свойствами [10, 11]. При этом кристаллизующиеся из водных растворов координационные соединения обладают разнообразным гидратным составом и структурными характеристиками, а кристаллизационная вода может входить как во внешнюю, так и во внутреннюю координационную среду. Двойные сульфаты состава $MRE(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ при соотношении $M : RE = 1 : 1$, где M — катион аммония или щелочного металла, RE — катион РЗЭ при $n \geq 0$, являются наиболее типичными для всех лантаноидов. Их гидрохимическое получение зачастую оказывается более энергосберегающим и менее продолжительным во времени по сравнению с твердофазными процессами с высокотемпературным нагревом исходных смесей оксидов.

Результаты

В ИХТТ УрО РАН разрабатываются научные основы переработки красных шламов с возможностью получения концентратов и продуктов как на основе макрокомпонентов (алюминия, железа, кремния), так и наиболее ценных редких металлов, в частности скандия, циркония, иттрия и др. Условия получения скандиевого и титан-циркониевого концентратов были отработаны в лабораторном масштабе и на ранее действовавшем опытном производстве в рамках договора с ИХТТ. Выщелачивание редких металлов из шлама заключается в обработке шламовой пульпы отходящими газами печей спекания с нейтрализацией щелочи шламовой пульпы и комплексованием в карбонатно-гидрокарбонатных растворах скандия и циркония. Гидролитически осажденный бедный скандиевый концентрат предложено перерабатывать по сернокислотной технологии с отделением от малорастворимых примесей кремния, кальция и др.

Ранее нами при разработке изоацидоциклического процесса отделения скандия от макроколичеств алюминия и железа были изучены фазовые равновесия в трех- и четырехкомпонентных сульфатных системах. Показано, что значения растворимости сульфатов алюминия и железа (II) значительно выше величины растворимости сульфата скандия. При этом введение дополнительного компонента в систему со скандием оказывает наибольшее высаливающее действие по сравнению с другими системами, так же как и повышение концентрации кислоты (рис. 1).

В системе сульфатов алюминия и железа (II) в области до 33 мас. % H_2SO_4 обнаружено образование в равновесной твердой фазе галотрихита — двойной соли состава $FeAl_2(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$. Снижение растворимости в системе сульфатов Sc и Fe (II) установлено в значительно более высокой области кислотности вследствие кристаллизации комплексной соли, однако ее точный состав определить не удалось.

Таким образом, при повышении концентрации кислоты происходит последовательное осаждение сульфатов разного состава, а обедненный по солям крепкий сульфатный раствор может быть использован для вскрытия новой партии сырья — красного шлама.

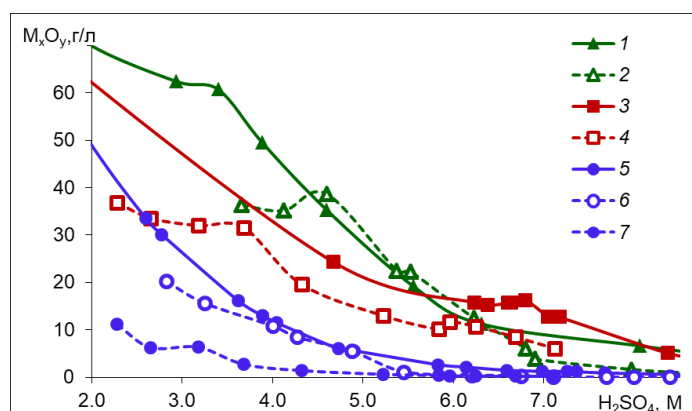


Рис. 1. Изотермы растворимости при 25 °С систем сульфатов: Fe (II) (1) и Fe (II) в присутствии Sc (2); Al (3) и Al в присутствии Sc (4); Sc (5), Sc в присутствии Fe (II) (6) и Sc в присутствии Al (7)

Ранее [12] осаждение скандия из сульфатных растворов путем подкисления было предложено для отделения от цветных металлов (Fe, Al, Mn) и группы РЗЭ (Th, Zr, Y, Yb). Авторами установлено, что из 10 н H₂SO₄ выход скандия в виде Sc₂(SO₄)₃·5H₂O не превысил 50 %. Из раствора 24 н H₂SO₄ с выходом более 96 % происходило осаждение двойных солей неуставленного состава. Двойные сульфаты NaFe(SO₄)₂, (H₃O)Fe(SO₄)₂, NaAl(SO₄)₂, NaRE(SO₄)₂·H₂O и другие вследствие более высокого содержания натрия в составах природного сырья и техногенных отходов были идентифицированы в качестве первичных продуктов при их кислотном выщелачивании или «сухой» сульфатизации [13].

Содержание основных компонентов сернокислого раствора вскрытия бедного скандиевого концентрата, полученного нами из раствора карбонатной обработки красного шлама, варьируется в следующих пределах, г·л⁻¹: 3 — 5 Sc, 5 — 20 Zr, 1 — 6 Ti, 2 — 20 Fe(III), 3 — 8 Si и по < 1 Ca, Mg, Al и Na. Из такого достаточно бедного скандийсодержащего раствора для отделения от примесей металлов нами была предложена кристаллизация двойных солей скандия и аммония с высоким выходом и минимальной остаточной концентрацией скандия в фильтрате путем подкисления раствора в присутствии избытка ионов аммония [14]. Коэффициенты разделения скандия от основных металлов осаждением двойной соли состава NH₄Sc(SO₄)₂ при использовании разных солей аммония и варьировании условий представлены в таблице. При концентрациях более 550 г·л⁻¹ H₂SO₄ и более 2,0 моль·л⁻¹ NH₄⁺ в осадке NH₄Sc(SO₄)₂ наблюдается появление в значительных количествах сульфата аммония или вводимой соли аммония, а также сульфатов примесных металлов, что не будет обеспечивать высокую степень разделения скандия и примесных металлов.

Условия и коэффициенты разделения скандия и металлов при кристаллизации NH₄Sc(SO₄)₂

H ₂ SO ₄ , г·л ⁻¹	Состав соли	Sc, г·л ⁻¹		Выход Sc, %	Коэффициенты разделения				
		Исх.	Кон.		$\beta_{Sc/Al}$	$\beta_{Sc/Fe}$	$\beta_{Sc/Ca}$	$\beta_{Sc/Ti}$	$\beta_{Sc/Zr}$
500	NH ₄ Cl	1.0	0.010	98.4	3840	210	160	65	65
350	NH ₄ Cl	1.7	0.025	97.5	4300	200	95	80	105
450	NH ₄ Cl	1.7	0.020	98.6	4330	230	110	105	105
500	NH ₄ Cl	4.0	0.009	99.3	4540	260	130	105	95
350	(NH ₄) ₂ SO ₄	1.0	0.024	97.9	4330	240	70	75	100
450	CH ₃ COONH ₄	1.7	0.034	96.4	4330	190	90	105	105
Средние значения коэффициентов разделения					4280	220	110	90	95

Несмотря на то что сведения о существовании NH₄Sc(SO₄)₂ были известны ранее, точных данных о структуре и свойствах не было установлено. Нами впервые были обнаружены две полиморфные

модификации $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$ с необратимым фазовым переходом между ними и решена их структура. Изучена растворимость скандия в модельных системах в зависимости от концентрации кислоты в присутствии $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$, т. е. в условиях кристаллизации двойной соли в технологии извлечения скандия (рис. 2, а). На СЭМ-изображении $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$ (рис. 2, б) осажденного из реального раствора вскрытия концентрата видны хорошо окристаллизованные гексагональные слоистые призмы размером от 10–20 до 50 мкм. Образование такого высококристаллического осадка является положительным фактором при фильтрации и промывке в поточном технологическом процессе. Анализ EDX (рис. 2, с) показывает присутствие небольшого количества соосажденных в неоптимальных условиях примесей Ca и Zr наряду с основными элементами O, S и Sc. Выдержка осадка двойного сульфата в маточном растворе около суток позволяет снизить потери скандия с фильтратом и повысить эффективность извлечения. При более продолжительной кристаллизации в присутствии высоких содержаний примесей металлов наблюдается одновременное осаждение простых и двойных сульфатов Ca, Na, Al, Fe и т. д. Повторная перекристаллизация позволяет провести очистку, а последующая прокалка — получить 99,0 % Sc_2O_3 . В целом воспроизводимость точного качественного и количественного составов продукта кристаллизации показывает, что сульфоскандат аммония имеет большие перспективы в качестве гравиметрической формы для количественного осаждения скандия из растворов и отделения от наиболее распространенных примесных металлов.

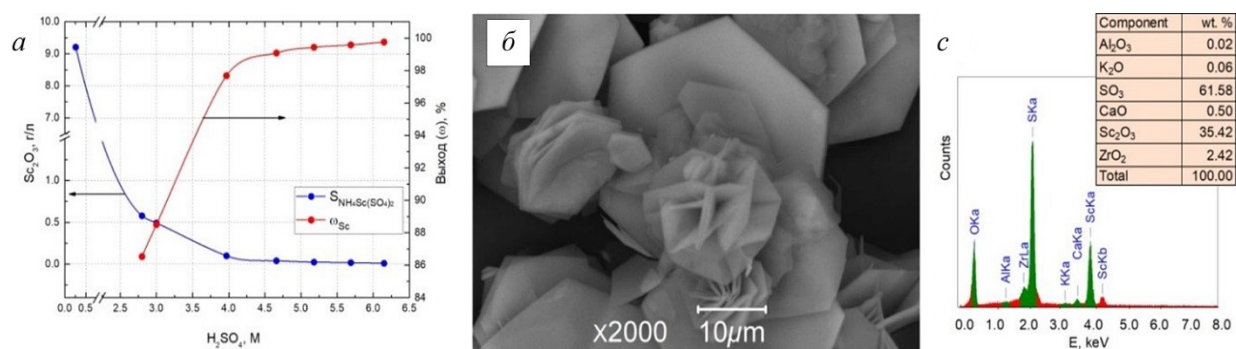


Рис. 2. $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$:

а — зависимости растворимости скандия и его выхода в осадок от концентрации H_2SO_4 в модельной системе в присутствии $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$ при 25°C ; б — СЭМ-изображение; с — EDX-анализ продукта, осажденного из раствора вскрытия скандиевого концентрата

Перспективным может оказаться близкий по составу $\text{KSc}(\text{SO}_4)_2$, который также показывает малую растворимость в воде, равную $0,45 \text{ мас. \% Sc}_2\text{O}_3$, при 20°C . Ранее кристаллизация $\text{K}_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3$ с эффективностью осаждения $98,26 \text{ \%}$ была предложена для отделения от иттрия, эрбия и иттербия [15]. Однако растворимость соединения состава $\text{K}_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3$, определенная только в насыщенном водном растворе K_2SO_4 , оказывается достаточно высокой и составляет $\sim 1,5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Sc}_2\text{O}_3$. Таким образом, подобно $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$, кристаллизация $\text{KSc}(\text{SO}_4)_2$ может быть эффективно использована в технологии отделения и концентрирования скандия.

Соли натрия, как наиболее близкие глиноземному производству, были предложены для осаждения скандия из значительно более концентрированных по скандию растворов при переработке скандиевого концентрата [16]. По патенту скандиевый концентрат растворяют в серной кислоте при pH 1,5–3,0 и введением $200\text{--}300 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, отделяют скандий осаждением двойной соли сульфата натрия и скандия от растворимых примесей (титана, циркония и алюминия) при охлаждении системы с температуры 90 до 60°C . Двойную соль снова растворяют в воде и добавлением соли бария удаляют соосажденные со скандием примеси (железа III). Из скандиевого раствора осаждают гидроксид скандия при pH 4,8–6,0 и температуре $40\text{--}100^\circ\text{C}$ для отделения от других более растворимых РЗЭ. Конверсией гидроксида скандия в оксалат в насыщенном растворе щавелевой кислоты при $40\text{--}100^\circ\text{C}$ в течение 1–6 ч и последующей прокалкой получают оксид скандия чистотой $99,3 \text{ \%}$. Только многоступенчатость процесса и необходимость использования разнообразных по составу и свойствам соединений и сред позволили авторам провести очистку и отделение скандия от других металлов. При этом исходное содержание скандия в концентрате должно быть достаточно высоким, в частности, использован концентрат состава, мас. %: $32,4 \text{ Sc}_2\text{O}_3$, $7,8 \text{ ZrO}_2$, $1,7 \text{ Fe}_2\text{O}_3$, $0,67 \text{ TiO}_2$ и $0,28 \text{ Al}_2\text{O}_3$ при влажности $49,3 \text{ \%}$. Стоит заметить, что в присутствии

натрия из раствора кристаллизуется совершенно другой состав двойной соли $\text{Na}_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Существенным недостатком этого кристаллогидрата является высокая растворимость в воде, которая повышается с 1,5 почти до 3,5 г·л⁻¹ Sc_2O_3 с ростом температуры от 20 до 100 °С, что снизит эффективность извлечения скандия при осаждении из бедных растворов.

При соосаждении скандия в присутствии РЗЭ (европия и эрбия) была изучена возможность получения допированных сульфоскандатов. В результате был получен $(\text{NH}_4)_3\text{Sc}_{0,995}\text{Eu}_{0,005}(\text{SO}_4)_3$, который, так же как недопированный состав, обладает полиморфным переходом при 81,6 °С. Это свойство позволило предложить его в качестве материала люминофора для бесконтактного определения температуры в области 50–100 °С. Расчетными методами доказано, что различие в ионных радиусах Sc^{3+} и Eu^{3+} , а также формирование полиэдров европия с координационными числами 7 и 9 (EuO_7 и EuO_9) в низко- и высокотемпературных модификациях соответственно, отличных от строго октаэдрического окружения скандия в ScO_6 , существенно ограничивают степень допирования [17]. Коэффициенты относительной и абсолютной чувствительности определения температуры (при облучении лазером $\lambda_{\text{ex}} = 248 \text{ нм}$) оказались высокими, при этом наблюдалась воспроизводимость измерений при многократном термоциклировании. Для менее насыщенного состава $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$, обладающего меньшим свободным объемом межслоевого пространства, степень допирования была значительно ниже, что подтверждает высокую селективность кристаллизации скандия.

Выводы

Предложена сернокислотная технология переработки скандийсодержащего концентрата с осаждением двойных солей аммония и щелочных металлов, которые являются дешевым сырьем химической промышленности, что позволит улучшить технико-экономические характеристики производства скандия. Проведено сравнение селективности кристаллизации различных составов сульфоскандатов в зависимости от состава одновалентного катиона для отделения от примесей других металлов, оценена полнота осаждения скандия в виде двойных солей. Для аммонийного состава $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{SO}_4)_2$ при моделировании многокомпонентных сульфатных систем и изучении растворимости и распределения элементов между раствором и осадком определены наиболее перспективные условия кристаллизации соли с последующим получением 99 % оксида скандия.

Список источников

1. Røyset J. Scandium in aluminium alloys overview: physical metallurgy, properties and applications // *J. Met. Sci. Technol.* 2007. V. 25. P. 11–21.
2. Илларионов Е. И., Колобнев Н. И., Горбунов П. З. Алюминиевые сплавы в авиакосмической технике. М.: Наука, 2001. 192 с.
3. Sahlberg M., Zlotea C., Latroche M., Andersson Y. Fully reversible hydrogen absorption and desorption reactions with $\text{Sc}(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)$, $x = 0.0, 0.15, 0.20$ // *J. Solid State Chem.* 2011. V. 184 (1). P. 104–108.
4. Markov A. A., Patrakeev M. V., Kharton V. V., Pivak Y. V., Leonidov I. A., Kozhevnikov V. L. Oxygen Nonstoichiometry and Ionic Conductivity of $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{7-\delta}$ // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. P. 3980–3987.
5. Baklanova I. V., Krasil'nikov V. N., Perelyaeva L. A., Gyrdasova O. I. Preparation, morphology, and luminescent properties of europium-doped nanodispersed scandium sesquioxide // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. V. 57. P. 1529–1534.
6. Pasechnik L. A., Skachkov V. M., Chufarov A. Yu., Suntsov A. Yu., Yatsenko S. P. High purity scandium extraction from red mud by novel simple technology // *Hydrometallurgy.* 2021. V. 202. Art. 105597.
7. Комиссарова Л. Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. М.: Эдиториал УРСС, 2001. 512 с.
8. Daniel J. Cordier U. S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries. 2022. P. 146–147.
9. Smyshlyaev D., Kirillov E., Kirillov S., Bunkov G., Rychkov V., Botalov M., Taukin A., Yuldashbaeva A., Malyshev A. Recovery and separation of Sc, Zr and Ti from acidic sulfate solutions for high purity scandium oxide production: Laboratory and pilot study // *Hydrometallurgy.* V. 211. 2022. Art. 105889.
10. 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.
11. Zhai B., Li Z. Y., Zhang C., Zhang F. L., Cao G. X., Li S. Z., Yang X. Y. Three rare Ln-Na heterometallic 3D polymers based on sulfate anion: syntheses, structures, and luminescence properties // *Inorg. Chem. Commun.* 2016. V. 63. P. 16–19.
12. Комиссарова Л. Н., Шацкий В. М., Моисейченко Г. И. Термическая устойчивость сульфатов скандия и их растворимость в растворах серной кислоты при 25 °С // *Журн. неорган. химии.* 1965. Т. 10, № 4. С. 755–763.
13. Zhang Y., Zhao H., Sun M., Zhang Y., Meng X., Zhang L., Lv X., Davaasambu S., Qiu G. Scandium extraction from silicates by hydrometallurgical process at normal pressure and temperature // *J. Mater. Res. Technol.* 2020. V. 9 (1). P. 709–717.
14. Pasechnik L. A., Skachkov V. M., Chufarov A. Yu., Suntsov A. Yu., Yatsenko S. P. High purity scandium extraction from red mud by novel simple technology // *Hydrometallurgy.* 2021. V. 202, Art. 105597.
15. Волков В. П., Гушин А. П., Соловьев Б. А. и др. Способ разделения скандия и редкоземельных элементов: Патент РФ № 2079431. 1997.

16. Козырев А. Б., Вишняков С. Е., Петракова О. В. и др. Способ получения оксида скандия из скандий-содержащих концентратов: Патент РФ № 2669737. 2018.
17. Pasechnik L. A., Peshehonova A. O., Lipina O. A., Medyankina I. S., Enyashin A. N., Chufarov A. Yu., Tyutyunnik A. P. Co-crystallization of red emitting $(\text{NH}_4)_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ microfibers: structure-luminescence relationship for promising application in optical thermometry // *CrystEngComm*. 2022. V. 24. P. 4819–4830.

References

1. Røyset J. Scandium in aluminium alloys overview: physical metallurgy, properties and applications. *J. Met. Sci. Technol*, 2007, vol. 25, pp. 11–21.
2. Illarionov E. I., Kolobnev N. I., Gorbunov P. Z. *Alyuminievye splavy v aviakosmicheskoi tekhnike* [Aluminium alloys in aerospace engineering]. Moscow, Nauka, 2001, 192 p. (In Russ.).
3. Sahlberg M., Zlotea C., Latroche M., Andersson Y. Fully reversible hydrogen absorption and desorption reactions with $\text{Sc}(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_x)$, $x = 0.0, 0.15, 0.20$. *J. Solid State Chem.*, 2011, vol. 184, no 1, pp. 104–108.
4. Markov A. A., Patrakeev M. V., Kharton V. V., Pivak Y. V., Leonidov I. A., Kozhevnikov V. L. Oxygen Nonstoichiometry and Ionic Conductivity of $\text{Sr}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Sc}_x\text{O}_{7-\delta}$. *Chem. Mater.*, 2007, vol. 19, pp. 3980–3987.
5. Baklanova I. V., Krasil'nikov V. N., Perelyaeva L. A., Gyrdasova O. I. Preparation, morphology, and luminescent properties of europium-doped nanodispersed scandium sesquioxide. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2012, vol. 57, pp. 1529–1534.
6. Pasechnik L. A., Skachkov V. M., Chufarov A. Yu., Suntsov A. Yu., Yatsenko S. P. High purity scandium extraction from red mud by novel simple technology. *Hydrometallurgy*, 2021, vol. 202, art. 105597.
7. Komissarova L. N. *Neorganicheskaya i analiticheskaya khimiya skandiya* [Inorganic and analytical chemistry of scandium]. Moscow, Editorial URSS, 2001, 512 p. (In Russ.).
8. Daniel J. Cordier U. S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2022, pp. 146–147.
9. Smyshlyaev D., Kirillov E., Kirillov S., Bunkov G., Rychkov V., Botalov M., Taukin A., Yuldashbaeva A., Malyshev A. Recovery and separation of Sc, Zr and Ti from acidic sulfate solutions for high purity scandium oxide production: Laboratory and pilot study. *Hydrometallurgy*, 2022, vol. 211, art. 105889.
10. Lokshin E. P., Tareeva O. A. *Razrabotka tekhnologii izvlecheniya redkozemel'nykh elementov pri sernokislotoi pererabotke khibinskogo apatitovogo kontsentrata na mineral'nye udobreniya* [Technologies development for the extraction of rare earth elements while sulfuric acid processing of the Khibiny apatite concentrate for mineral fertilizers production]. Apatity, Kol. Nauchn. Tsentr Ross. Akad. Nauk, 2015, 268 p. (In Russ.).
11. Zhai B., Li Z. Y., Zhang C., Zhang F. L., Cao G. X., Li S. Z., Yang X. Y. Three rare Ln-Na heterometallic 3D polymers based on sulfate anion: syntheses, structures, and luminescence properties. *Inorg. Chem. Commun.*, 2016, vol. 63, pp. 16–19.
12. Komissarova L. N., Shatsky V. M., Moiseenko G. I. Termicheskaya ustojchivost' sul'fatov skandiya i ih rastvorimost' v rastvorah sernoj kisloty pri 25 °C [Thermal stability of scandium sulfates and their solubility in sulfuric acid solutions at 25 °C]. *Zhurn. neorgan. himii* [J. Inorg. Chem.], 1965, vol. 10 (4), pp. 755–763. (In Russ.).
13. Zhang Y., Zhao H., Sun M., Zhang Y., Meng X., Zhang L., Lv X., Davaasambu S., Qiu G. Scandium extraction from silicates by hydrometallurgical process at normal pressure and temperature. *J. Mater. Res. Technol.*, 2020, vol. 9, no. 1, pp. 709–717.
14. Pasechnik L. A., Skachkov V. M., Chufarov A. Yu., Suntsov A. Yu., Yatsenko S. P. High purity scandium extraction from red mud by novel simple technology. *Hydrometallurgy*, 2021, vol. 202, art. 105597.
15. Volkov V. P., Gushchin A. P., Solov'ev B. A. et al. *Sposob razdeleniya skandiya i redkozemel'nykh elementov* [Method for separation of scandium and rare-earth elements]. RF Patent 2079431 (publ. 1997). (In Russ.).
16. Kozыrev A. B., Vishnyakov S. E., Petrakova O. V. et al. *Sposob polucheniya oksida skandiya iz skandij-soderzhashchih koncentratov* [Method of obtaining scandium oxide from scandium-containing concentrates]. RF Patent 2669737 (publ. 2018). (In Russ.).
17. Pasechnik L. A., Peshehonova A. O., Lipina O. A., Medyankina I. S., Enyashin A. N., Chufarov A. Yu., Tyutyunnik A. P. Co-crystallization of red emitting $(\text{NH}_4)_3\text{Sc}(\text{SO}_4)_3:\text{Eu}^{3+}$ microfibers: structure-luminescence relationship for promising application in optical thermometry. *Cryst. Eng. Comm.*, 2022, vol. 24, pp. 4819–4830.

Информация об авторе

Л. А. Пасечник — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the author

L. A. Pasechnik — PhD (Chemistry), Leading researcher.

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 661.666.23:543.216:544.723
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.038

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА МЕХАНОАКТИВИРОВАННОМ ГРАФИТЕ

**Надежда Викторовна Печищева¹, Анна Дмитриевна Коробицына², Людмила Геннадьевна Бурдина³,
Полина Владимировна Зайцева⁴, Ангелина Викторовна Ким⁵, Светлана Хусаиновна Эстемирова⁶,
Мария Юрьевна Скрьльник⁷, Анастасия Анатольевна Белозерова⁸, Константин Юрьевич Шуняев⁹**
^{1–9}Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия
^{2, 4, 5, 7, 8, 9}Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия
Автор, ответственный за переписку: Надежда Викторовна Печищева, pechischeva@gmail.com

Аннотация

Спектрально чистый графит после механоактивации демонстрирует сорбционные свойства по отношению к ионам Mo(VI), W(VI), Cr(VI), Ni(II), Fe(III) (более 95 % сорбции в интервале pH от 4 до 6,5), что может быть использовано для их отделения от Re(VII) и As(V) и в перспективе применяться в целях химического анализа.

Ключевые слова:

графит, механоактивация, адсорбция, Re(VII), Mo(VI), W(VI), Cr(VII), Ni(II), Fe(III)

Благодарности:

государственное задание Института металлургии Уральского отделения Российской академии наук, тема № 122013100200-2.

Для цитирования:

Адсорбция ионов металлов на механоактивированном графите / Н. В. Печищева [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 203–207. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.038

Original article

ADSORPTION OF METAL IONS ON MECHANICALLY ACTIVATED GRAPHITE

**Nadezhda V. Pechishcheva¹, Anna D. Korobitsyna², Ludmila G. Burdina³, Polina V. Zaitceva⁴,
Angelina V. Kim⁵, Svetlana Kh. Estemirova⁶, Maria Yu. Skrylnik⁷, Anastasia A. Belozerova⁸,
Konstantin Yu. Shunyaev⁹**
^{1–9}Institute of Metallurgy of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia
^{2, 4, 5, 7, 8, 9}Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia
Corresponding author: Nadezhda V. Pechishcheva, pechischeva@gmail.com

Abstract

Spectrally pure graphite after mechanical activation demonstrates adsorption properties for Mo(VI), W(VI), Cr(VI), Ni(II), Fe(III) ions (more than 95% adsorption from solutions in the pH range from 4 to 6.5), which can be used to separate them from Re(VII) and As(V) and, in the future, be used for chemical analysis.

Keywords:

graphite, mechanical activation, adsorption, Re(VII), Mo(VI), W(VI), Cr(VII), Ni(II), Fe(III)

Acknowledgments:

state task topic of research for Institute of Metallurgy of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences No 122013100200-2.

For citation:

Adsorption of metal ions on mechanically activated graphite / N. V. Pechishcheva [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 203–207. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.038

Введение

Механоактивация — доступный метод модификации структуры и свойств углеродсодержащих материалов без проведения многостадийного химического синтеза, нагревания до высоких температур и использования токсичных реактивов [1]. Механоактивация приводит к изменению удельной площади поверхности и пористости, также меняется структура углеродного материала, происходит частичное окисление атомов углерода, увеличивается количество микродеформаций, что приводит к разупорядочению структуры. На поверхности углерода появляются разнообразные кислородсодержащие функциональные группировки. Все это вызывает изменение сорбционных свойств углеродсодержащих материалов [2–4]. Обычно графит не проявляет сорбционных свойств по отношению к ионам металлов, но, как нами было

показано в работе [5], после проведения механоактивации у него значительно увеличиваются удельная площадь поверхности и массовое содержание кислорода, изменяется спектр комбинационного рассеяния, что служит доказательством разупорядочения графитовых слоев и появления кислородсодержащих группировок на поверхности. Механоактивированный графит также показал себя активным восстановителем, даже в растворе при комнатной температуре, переводя основное количество Cr(VI) в Cr(III). Этот материал был успешно использован для извлечения анионов Cr(VI) из водных растворов.

В данной работе мы модифицировали спектрально чистый графит методом механоактивации и оценили изменения его сорбционных свойств по отношению к другим металлам, способным образовывать анионы, а именно к Re(VII), Mo(VI), W(VI), а также к As(V) и катионам Ni(II) и Fe(III). Целью было найти условия, в которых сорбция ионов максимально отличается, чтобы использовать это для их разделения при определении спектроскопическими методами.

Материал и методика

Механоактивация графита выполнена с использованием высокоэнергетической планетарной мельницы Fritsch Pulverisette 7 Premium line с фурнитурой из карбида вольфрама (размольные чаши объемом 80 см³, шары диаметром 10 мм, по 30 шаров в чаше, объем графита — около 30 см³, скорость вращения 800 об/мин, сухой метод помола). Продолжительность помола 120 мин. Для предотвращения перегрева каждые 15 мин стаканы остужали до комнатной температуры. После размол сорбент нагревали при 250 °С в сушильном шкафу 2 сут. Эквивалентным способом является размол в планетарной шаровой мельнице Активатор-2SL со стальной гарнитурой (10 г графита, размольные чаши объемом 250 см³, шары диаметром 5 мм, масса шаров 200 г, скорость вращения 1200 об/мин, режим помола сухой). Режим механоактивации 6 циклов по 3 мин. После каждого цикла мельницу остужали до 40–45 °С.

Размер областей когерентного рассеяния механоактивированного графита (МАГ), полученного любым из этих способов, не превышал 10 нм (определен методом рентгеновской дифракции по ширине пиков методом Шеррера, дифрактометр Shimadzu XRD-7000, CuK α -излучение, графитовый монохроматор, пошаговое сканирование). Удельная площадь поверхности МАГ, определенная методом низкотемпературной адсорбции / десорбции азота на анализаторе Nova 1200e фирмы Quantachrome Instruments (США), составила 311 м²/г, до механоактивации она составляла 3,2 м²/г.

Исходные растворы 1000 мг/дм³ Re(VII), Mo(VI) и W(VI) готовили растворением NH₄ReO₄, (NH₄)₆Mo₇O₂₇ и Na₂WO₄·2H₂O, K₂Cr₂O₇ соответственно в деионизированной воде, более низкие концентрации получали путем разбавления. Исходные растворы Ni (II), Fe (III), As (V) готовили путем разбавления растворов стандартных образцов ионов (МСО 0536:2003, ГСО 7476-98, 1.19773.0500 CertiPUR фирмы Merck соответственно) деионизированной водой до необходимых концентраций. Сорбцию изучали в среде, содержащей хлорид-, нитрат-, сульфат-ионы (устанавливая рН соответственно соляной, азотной либо серной кислотой и NaOH и добавляя 0.1 М раствор соответствующей соли натрия) или в 0,1 М ацетатном буферном растворе. рН до желаемого значения доводили с использованием иономера П60-М1. Все реагенты были аналитической чистоты.

При изучении возможности разделения Mo(VI), Re(VII) и W(VI) сорбцию металлов из растворов концентрацией 10 мг/дм³ на образцах графита проводили в статическом режиме при комнатной температуре при постоянной массе сорбента 0,1 г, объеме раствора 15 см³. Растворы с сорбентом перемешивали в течение 1 ч на смесителе RM-1L при 38 об/мин. После этого сорбент отделяли на фильтре «зеленая лента».

При изучении возможности отделения As(V) от W(VI), Cr(VI), Ni(II), Fe(III) сорбцию металлов из растворов концентрацией 10 мг/дм³ на образцах графита проводили в статическом режиме при комнатной температуре при постоянной массе сорбента 0,1 г, объеме раствора 15 см³. Растворы с сорбентом перемешивали в течение 2 ч на смесителе RM-1L при 38 об/мин. После этого сорбент отделяли на фильтре «зеленая лента».

Концентрацию металлов в растворах после сорбции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСИП-АЭС) на спектрометре SpectroBlue фирмы SPECTRO Analytical Instruments (Германия) с использованием аналитических линий Re II 197,248 нм, Mo II 203,845 нм, W II 239,709 нм, Ni II 231,604 нм, Fe II 259,939 нм, Cr II 267,716 нм. Степень сорбции (R , %) ионов металлов рассчитывали по формуле: $R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100\%$, где C_0 — начальная концентрация исследуемого металла,

C_e — конечная концентрация.

Результаты

При определении микроколичеств рения в медно-молибденовых концентратах и полиметаллических рудах методом ИСП-АЭС возникает задача отделить рений от макрокомпонентов, в частности от молибдена и вольфрама. Для ее решения может быть использована избирательная сорбция ионов этих металлов.

Результаты исследования сорбции рения и молибдена (10 мг/дм^3) из растворов азотной и серной кислот при $\text{pH} = 3$ на графите до и после механоактивации представлены в табл. 1. Можно видеть, что механоактивация графита привела к значительному увеличению сорбции рения и молибдена. Чтобы установить значение pH , наиболее подходящее для разделения металлов, были построены зависимости степени сорбции от pH , которые представлены на рис. 1. Максимальная разница в степени сорбции рения и молибдена, а именно 75 %, наблюдается в азотнокислой среде при $\text{pH} = 3$

Таблица 1

Степень сорбции Mo(VI) и Re(VII) на графите до и после механоактивации

Сорбент	Среда ($\text{pH} = 3$)	$R_{\text{Mo}}, \%$	$R_{\text{Re}}, \%$	Разница ($R_{\text{Mo}} - R_{\text{Re}}, \%$)
Исходный графит	Азотная кислота	46,9	2,8	44
	Серная кислота	45,8	3,8	42
МАГ	Азотная кислота	92,0	17,1	75
	Серная кислота	93,9	48,1	46

Примечание. 1 ч, 0,1 г в 15 см^3 раствора.

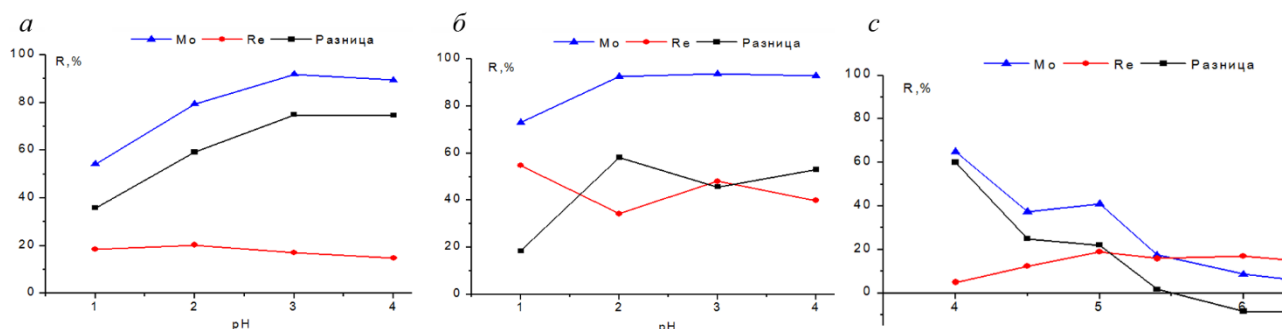


Рис. 1. Степень сорбции Mo(VI) и Re(VII) на МАГ при различном pH в азотнокислой (а), сернокислой (б) средах и в среде ацетатного буфера (с)

На основании различной способности ионов рения и молибдена взаимодействовать с органическими соединениями, менее полярными, чем вода, спирты используются для извлечения ионов Re(VII) из растворов, содержащих Mo(VI) . В табл. 2 представлены результаты определения степени сорбции исследуемых ионов при введении в раствор спиртов. Установлено, что добавление 50 об. % этанола в азотнокислой среде при $\text{pH} = 3$ увеличивает разницу в сорбционных свойствах МАГ по отношению к молибдену и рению.

Таблица 2

Сорбция Mo(VI) и Re(VII) на МАГ в азотнокислой среде при $\text{pH} = 3$ с добавлением спиртов

Спирт, % по объему	$R_{\text{Mo}}, \%$	$R_{\text{Re}}, \%$	Разница ($R_{\text{Mo}} - R_{\text{Re}}, \%$)
Этанол, 50 %	95,0	2,6	92,4
Этанол, 40 %	93,1	25,9	67,2
Этанол, 30 %	93,9	29,4	64,5
Изопропанол, 50 %	92,9	9,2	83,7
Изопропанол, 60 %	94,0	10,2	83,8

Таким образом, механоактивация значительно улучшила сорбционные свойства графита по отношению к Mo(VI) и Re(VII) . Найдены условия избирательной сорбции 10 мг/дм^3 Mo(VI) в присутствии равной концентрации Re(VII) , которые могут быть положены в основу методики разделения металлов.

В более широком интервале pH было проведено исследование влияния кислотности раствора на сорбционную способность МАГ по отношению к ионам Re(VII) , Mo(VI) и W(VI) в среде, содержащей

хлорид-ионы. Данные представлены на рис. 2. Сорбция всех исследуемых ионов на МАГ значительна и превышает ряд литературных аналогов [6, 7]. Степень сорбции Re(VII) на МАГ в солянокислой среде достигает максимума в кислой области pH (91 % при pH 1–2). Для Mo(VI) наблюдается максимум 97 % при pH = 3. Сорбция W(VI) в области pH = 3–9 достигает 99 %. Разделение исследуемых ионов на МАГ в солянокислой среде не представляется возможным — максимальная разница в сорбции не превышает 63 % для Re(VII) и Mo(VI) при pH = 11.

Также нами была исследована сорбция на МАГ ионов металлов, которые могут входить в растворы, получаемые при кислотном разложении проб легированных сталей и жаропрочных никелевых сплавов. В практике металлургических аналитических лабораторий, использующих метод ИСП-АЭС, часто возникают проблемы, связанные с наложением спектральных эмиссионных линий макрокомпонентов металлургических материалов — железа, никеля, вольфрама — на линии микрокомпонентов, например мышьяка. Все эти элементы обычно существуют в растворах после разложения металлургических проб в наивысшей степени окисления. На рис. 3 изображены зависимости сорбции ионов Ni(II), Fe(III), W(VI), Cr(VI), As(V) от pH ацетатного буферного раствора.

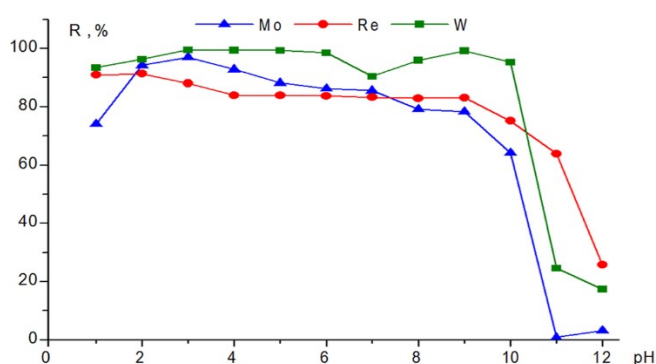


Рис. 2. Зависимость сорбции Re(VII), Mo(VI) и W(VI) от кислотности раствора в среде, содержащей хлорид-ионы: $C_{Re} = C_{Mo} = C_W = 10$ мг/дм³, $m_{сорбента} = 0,1$ г / 15 см³ раствора

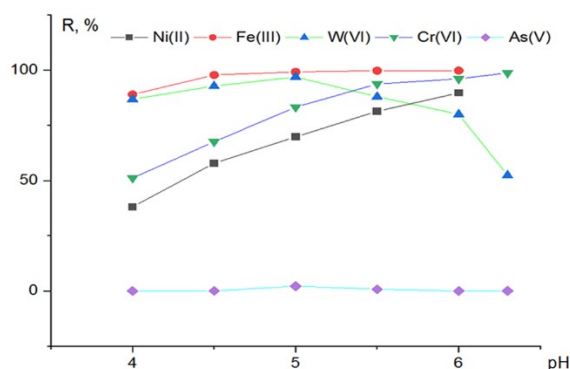


Рис. 3. Зависимость сорбции ионов металлов и мышьяка в зависимости от pH. Концентрация всех элементов 10 мг/дм³. Ацетатный буферный раствор

Из рисунка 3 можно видеть, что мышьяк практически не сорбируется на МАГ, и его в принципе можно отделить от всех исследуемых металлов, сорбция которых в интервале pH ацетатного буфера от 4 до 6,5 достигает значений более 95 %. Возможно, это происходит благодаря свойству МАГ восстанавливать As(V) до As(III), последний при исследуемом pH находится в форме недиссоциированной молекулы H_3AsO_3 , в отличие от всех других элементов, которые существуют в растворе в ионной форме. Для дальнейшей разработки методики разделения необходимо провести исследования, варьируя концентрации изучаемых компонентов и проводя испытания на реальных пробах сталей и сплавов.

Выводы

Таким образом, графит после механоактивации проявляет сорбционные свойства по отношению к Mo(VI), W(VI), Cr(VI), Ni(II), Fe(III), в меньшей степени — к Re(VII) и практически не сорбирует As(V). Полученная информация может быть положена в основу разработки методики отделения рения от молибдена, мышьяка от хрома, никеля и железа в растворах после разложения проб металлургической продукции и сырья перед ИСП-АЭС-анализом.

Список источников

1. Grishin I. S., Smirnov N. N., Smirnova D. N. Mechanochemical modification of activated carbon in air // Russ. J. Appl. Chem. 2020. Vol. 93. P. 1661–1666.
2. Nasrullah A., Khan A. S., Bhat A. H., et al. Effect of short time ball milling on physicochemical and adsorption performance of activated carbon prepared from mangosteen peel waste // Renew. Energy. 2021. Vol. 168. P. 723–733.
3. Zhuang Z., Wang L., Tang J. Efficient removal of volatile organic compound by ball-milled biochars from different preparing conditions // J. Hazard. Mater. 2021. Vol. 406. P. 124676.
4. Huang J., Zimmerman A. R., Chen H. Ball milled biochar effectively removes sulfamethoxazole and sulfapyridine antibiotics from water and wastewater // Environ. Pollut. 2020. Vol. 258. P. 113809.

5. Pechishcheva N. V., Estemirova S. K., Kim A. V., et al. Adsorption of hexavalent chromium on mechanically activated graphite // *Diamond and related materials*. 2022. Vol. 127. P. 109152.
6. Ordinartsev D. P., Sviridov A. V., Sviridov V. V. Extracting Vanadium, Molybdenum, and Tungsten from Acidic Solutions via Adsorption on Modified Montmorillonite // *Russ. J. Phys. Chem.* 2018. Vol. 92. P. 2060–2064.
7. Troshkina I. D., Khaing Zo Naing, Ushanova O. N. et al. Recovery of rhenium from sulfuric acid solutions with activated coals // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2006. Vol. 79. P. 1419–1422.

References

1. Grishin I. S., Smirnov N. N., Smirnova D. N. Mechanochemical modification of activated carbon in air. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2020, vol. 93, pp. 1661–1666.
2. Nasrullah A., Khan A. S., Bhat A. H., et al. Effect of short time ball milling on physicochemical and adsorption performance of activated carbon prepared from mangosteen peel waste. *Renew. Energy*, 2021, vol. 168, pp. 723–733.
3. Zhuang Z., Wang L., Tang J. Efficient removal of volatile organic compound by ball-milled biochars from different preparing conditions. *J. Hazard. Mater.*, 2021, vol. 406, pp. 124676.
4. Huang J., Zimmerman A. R., Chen H. Ball milled biochar effectively removes sulfamethoxazole and sulfapyridine antibiotics from water and wastewater. *Environ. Pollut.*, 2020, vol. 258, pp. 113809.
5. Pechishcheva N. V., Estemirova S. K., Kim A. V., et al. Adsorption of hexavalent chromium on mechanically activated graphite. *Diamond and related materials*, 2022, vol. 127, pp. 109152.
6. Ordinartsev D. P., Sviridov A. V., Sviridov V. V. Extracting Vanadium, Molybdenum, and Tungsten from Acidic Solutions via Adsorption on Modified Montmorillonite. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2018, vol. 92, pp. 2060–2064.
7. Troshkina I. D., Khaing Zo Naing, Ushanova O. N. et al. Recovery of rhenium from sulfuric acid solutions with activated coals. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2006, vol. 79, pp. 1419–1422.

Информация об авторах

Н. В. Печищева — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, pechischeva@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-7281-1342>;
А. В. Ким — младший научный сотрудник, kim-angelina_95@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0610-1075>;
А. Д. Коробицына — аспирант, младший научный сотрудник, annakorobitsyna@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7830-2274>;
Л. Г. Бурдина — инженер 1-й категории, burdina.lg@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2577-1779>;
П. В. Зайцева — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, zaitcevapolina@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8401-7867>;
С. Х. Эстемирова — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, esveta100@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7039-1420>;
М. Ю. Скрыльник — младший научный сотрудник, mariyaskrylnik@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7830-2274>;
А. А. Белозерова — старший научный сотрудник, aa_belozerova@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6471-2176>;
К. Ю. Шуняев — доктор химических наук, главный научный сотрудник, k_shun@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1530-5988>.

Information about the authors

N. V. Pechishcheva — PhD (Chemistry), Senior Researcher, pechischeva@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-7281-1342>;
A. V. Kim — Junior Researcher, kim-angelina_95@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0610-1075>;
A. D. Korobitsyna — Graduate Student, Junior Researcher, annakorobitsyna@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7830-2274>;
L. G. Burdina — 1st category engineer, burdina.lg@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2577-1779>;
P. V. Zaitceva — PhD (Chemistry), Senior Researcher, zaitcevapolina@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8401-7867>;
S. Kh. Estemirova — PhD (Chemistry), Senior Researcher, esveta100@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7039-1420>;
M. Yu. Skrylnik — Junior Researcher, mariyaskrylnik@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-7830-2274>;
A. A. Belozerova — Senior Researcher, aa_belozerova@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-6471-2176>;
K. Yu. Shunyaev — Dr. Sc. (Chemistry), Chief Researcher, k_shun@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1530-5988>.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 661.882`022-14:544.526.5:544.723
doi: 10.37614/2949-1215.2023.14.2.039

УДАЛЕНИЕ ЭКОТОКСИКАНТОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ПОМОЩЬЮ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО АНАТАЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОСВЕЩЕНИЯ

Надежда Викторовна Печищева¹, Людмила Геннадьевна Бурдина², Полина Владимировна Зайцева³, Светлана Хусаиновна Эстемирова⁴, Константин Юрьевич Шуняев⁵

¹⁻⁵Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия
Автор, ответственный за переписку: Надежда Викторовна Печищева, pechischeva@gmail.com

Аннотация

Показано значительное улучшение способности удалять экотоксиканты — шестивалентный хром и краситель метиленовый синий — из водных растворов под действием коротковолнового видимого излучения для диоксида титана модификации анатаза после проведения механоактивации.

Ключевые слова:

диоксид титана, механоактивация, Cr(VI), метиленовый синий, адсорбция, фоторазложение

Благодарности:

статья выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21-73-20039.

Для цитирования:

Удаление экотоксикантов из водных растворов с помощью механоактивированного анатаза под действием освещения / Н. В. Печищева [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 208–212. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.039

Original article

REMOVAL OF ECOTOXICANTS FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING MECHANICALLY ACTIVATED ANATASE UNDER ILLUMINATION

Nadezhda V. Pechishcheva¹, Ludmila G. Burdina², Polina V. Zaitceva³, Svetlana Kh. Estemirova⁴, Konstantin Yu. Shunyaev⁵

¹⁻⁵Institute of Metallurgy of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia
Corresponding author: Nadezhda V. Pechishcheva, pechischeva@gmail.com

Abstract

A significant improvement in the ability to remove ecotoxicants, hexavalent chromium and methylene blue dye, from aqueous solutions under the action of short-wave visible radiation was shown for anatase modification after mechanical activation.

Keywords:

titania, mechanical activation, Cr(VI), methylene blue, adsorption, photodegradation

Acknowledgments:

the article was supported by the Russian Science Foundation, project No. 21-73-20039.

For citation:

Removal of ecotoxicants from aqueous solutions using mechanically activated anatase under illumination / N. V. Pechishcheva [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 208–212. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.039

Введение

Диоксид титана — известный адсорбент и фотокатализатор, его свойства существенно зависят от степени дисперсности и способа получения [1–4]. Механоактивация — один из способов получения наноразмерного TiO₂, ранее в работах [5–7] нами было показано существенное улучшение сорбционных свойств механоактивированного рутила и анатаза по отношению к ионам Ga(III), As(III), Cr(VI), в том числе под действием облучения ультрафиолетом.

Шестивалентный хром является загрязнителем почвы и подземных вод, он оказывает негативное влияние на здоровье человека и животных, провоцирует развитие онкологических и аллергических заболеваний. Поступление Cr(VI) в окружающую среду осуществляется в результате промышленной деятельности человека: хромирование металлических изделий, дубление кожи, производство красителей для текстильной промышленности и т. д. Органические красители в сточных водах многих отраслей промышленности, включая текстильную, бумажную, кожевенную и производство пластмасс, в значительной степени выбрасываются в окружающую среду, вызывая серьезное загрязнение почвы и воды, оказывая токсическое действие на живые организмы. Катионный краситель метиленовый синий (МС), используемый

в медицине, ветеринарии, биологических исследованиях и аналитической химии, трудно разлагается из-за его устойчивости к свету и окислению. Он часто используется в качестве модельного органического загрязнителя, в том числе при исследовании фотокаталитической дегградации экотоксикантов [8–10].

Диоксид титана и его композиты, полученные различными способами, часто используются в фотокаталитических процессах удаления Cr(VI) и МС из водных растворов [2–4, 6, 9]. В данной работе мы опробовали для этого способ механоактивации микрокристаллического анатаза, отличающийся от использованных в работах [5–7] более высокой скоростью размола в минимальном количестве жидкости (изопропанол) в течение меньшего времени, и оценили эффективность полученного материала при удалении ионов хрома и МС из водных растворов под действием освещения излучением в диапазоне 370–410 нм.

Материал и методика

Размол исследуемого образца (диоксид титана (E171) TM Xinhua, Chongqing Xinhua Chemical Co, Ltd., Китай) проводили в мельнице Pulverisette 7 premium line (Fritsch GmbH, Германия). Материал гарнитуры — ZrO₂, стабилизированный Y₂O₃. Размол 20 см³ TiO₂ проводили в стакане объемом 80 см³ при помощи 250 шаров диаметром 5 мм с добавлением 5 см³ изопропанола в качестве жидкой фазы, скорость вращения опорного диска 1000 об/мин. Процесс измельчения состоял из 2-минутных циклов с 30-минутными паузами для предотвращения перегрева. В сумме время размола составило 80 мин.

Исходный и механоактивированный TiO₂ были охарактеризованы методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (CuK α -излучение, графитовый монохроматор). По рентгенографическим данным был выполнен рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы. Анализ проводился с использованием международной базы данных ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF-22 со встроенными модулями автоматического поиска фаз и полуколичественного анализа методом корундовых чисел. Средний размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния) рассчитывали по формуле Шеррера, используя данные уширения дифракционных пиков, расположенных в малых углах.

Удельную площадь поверхности порошков определяли методом низкотемпературной адсорбции / десорбции азота на анализаторе Nova 1200e фирмы Quantachrome Instruments (США) с предварительной дегазацией при 150 °С в течение 60 мин.

На исходном и механоактивированном образцах сорбция хрома из растворов Cr(VI). Растворы с концентрацией 1 г/дм³ Cr(VI) готовили растворением точной навески K₂Cr₂O₇ в деионизованной воде, разбавляя ацетатным буфером с рН в интервале от 3,0 до 6,3 до концентрации 10 мг/дм³. Соотношение 15 см³ раствора сорбтива на 50 мг сорбента для всех образцов, время сорбции 3 ч.

Сорбцию проводили в следующих вариантах условий освещения: без освещения в ротационном смесителе и при освещении излучением на коротковолновой границе видимой области спектра светодиодом LED 380 мощностью 100 Вт, 32–34 В, 3500 мА (диапазон 370–410 нм, максимум 386 нм) (рис. 1) фирмы OTDiode® (Китай) с расстояния 5 см с перемешиванием магнитной мешалкой (при рН = 5).

После сорбции проводили отделение порошковых образцов центрифугированием на скорости 8 000 об/мин в течение 15 мин. Концентрацию хрома общего после сорбции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) на спектрометре SpectroBlue фирмы SPECTRO Analytical Instruments (Германия) с использованием спектральной линии хрома 267,716 нм.

Степень адсорбции (R , %) общего хрома рассчитывали по формуле: $R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100\%$, где

C_0 — начальная концентрация хрома, C_e — конечная концентрация.

Концентрацию хрома шестивалентного в этих же растворах после сорбции определяли спектрофотометрически по оптической плотности его комплекса с 1,5-дифенилкарбазидом при 540 нм, ее использовали для определения эффективности удаления хрома шестивалентного по вышеуказанной формуле.

Тест на фотокаталитическую активность проводили по отношению к раствору МС с концентрацией 5 мг/дм³ в 0,1 М ацетатном буфере рН = 6. Суспензию, состоящую из раствора МС объемом 25 см³ и 20 мг TiO₂, помещали в пластиковую пробирку и перемешивали в ротационном смесителе в темноте в течение 30 мин для того, чтобы прошла адсорбция МС на образце. После этого суспензию перемещали в стеклянный стаканчик и освещали светодиодом LED 380. Затем центрифугировали 15 мин на скорости 7 000 об/мин, 3 см³ надосадочной жидкости использовали для измерения

оптической плотности в диапазоне 420–700 нм на спектрофотометре Leki 2109 UV. Константу реакции фотодegradации МС определяли по убыли оптической плотности при 662 нм под действием облучения светодиодом.

Результаты

Механоактивация привела к увеличению удельной поверхности частиц TiO_2 с 9,7 до 36,2 $\text{м}^2/\text{г}$.

Методом рентгеновской дифракции установлено, что до механоактивации исходный материал представляет собой чистый анатаз с размером кристаллитов 208 нм. После размола в течение 80 мин их средний размер уменьшается до 54 нм, механоактивированный TiO_2 представляет собой смесь анатаза (ОКР около 50 нм) и рутила (ОКР около 10 нм, примерно 25 % мас.) (рис. 1).

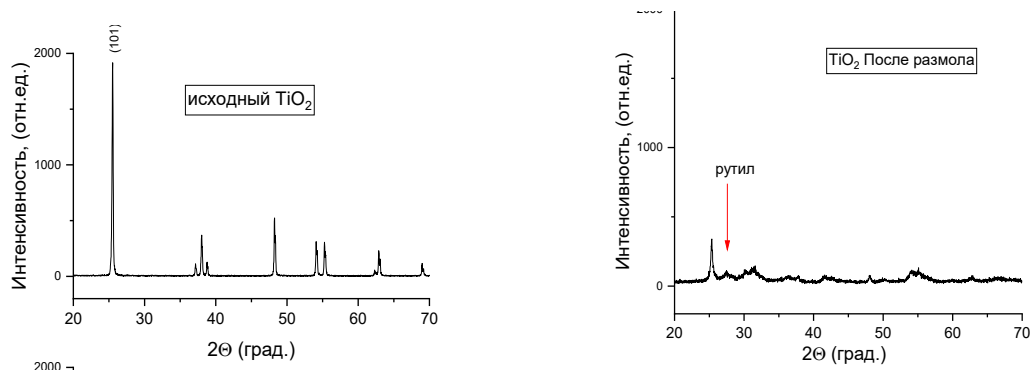


Рис. 1. Дифрактограммы образцов TiO_2 до и после 80 мин механоактивации

На рисунке 2 можно видеть зависимости степени адсорбции общего хрома и эффективности удаления шестивалентного хрома от pH в присутствии образцов TiO_2 до и после механоактивации. Без освещения механоактивация несущественно влияет на обе характеристики, но при освещении светодиодом степень адсорбции общего хрома существенно возрастает. Если для исходного анатаза она была максимальной при $\text{pH} = 6$, то для механоактивированного образца достигает практически 100 % при $\text{pH} = 5$ и выше. Эффективность удаления хрома в шестивалентной форме также растет при освещении — до $\text{pH} = 4,5$ она равна 100 % для обоих образцов, у механоактивированного TiO_2 остается такой же во всем исследуемом диапазоне pH.

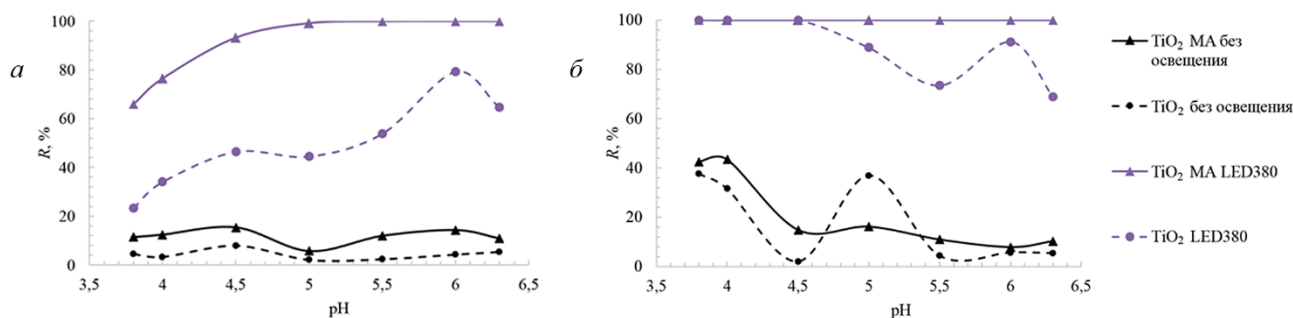


Рис. 2. Сорбция хрома из раствора $10 \text{ мг}/\text{дм}^3$ в зависимости от pH: а — Cr общий; б — Cr (VI) при освещении и без освещения

На рисунке 3, а изображен спектр раствора МС в среде ацетатного буфера при $\text{pH} = 6$ и его изменение в процессе освещения светодиодом LED 380 с течением времени в присутствии механоактивированного TiO_2 . Предварительно образец диоксида титана и раствор красителя перемешивали без освещения в течение 30 мин, сорбция была не более 5 %. Можно видеть, что за 2 ч освещения светодиодом окраска МС практически исчезает. На рис. 3, б изображены кривые фотодegradации МС — изменение концентрации красителя в зависимости от времени $C/C_0 = A/A_0 = f(t)$. Можно видеть, что в присутствии механоактивированного образца фотодegradация идет более эффективно. На основе линеаризации

из тангенса угла наклона прямой $-\ln(C/C_0) = kt$ вычислены k — константы скорости фоторазложения МС. Для исходного образца анатаза константа равна 0.0241 мин^{-1} , для механоактивированного — $0,0356 \text{ мин}^{-1}$. Значение константы фоторазложения МС образцом, механоактивированным TiO_2 , находится на уровне аналогов на основе TiO_2 или превосходит их [10, 11].

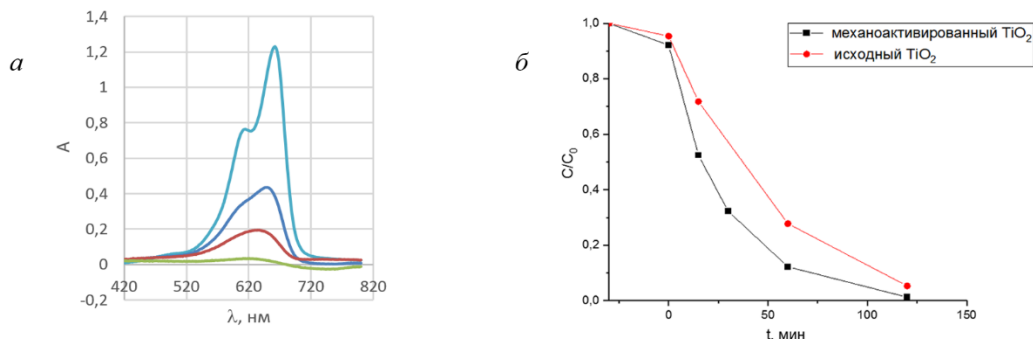


Рис. 3. Спектр поглощения раствора МС 5 мг/дм^3 в присутствии механоактивированного TiO_2 под действием освещения (сверху вниз — 0, 30, 60, 120 мин); $\text{pH} = 6$, ацетатный буфер, $20 \text{ мг TiO}_2/25 \text{ см}^3$ раствора (а). Кривые фотодegradации 5 мг/дм^3 МС в присутствии TiO_2 до и после механоактивации (б)

Выводы

Механоактивация TiO_2 описанным в работе способом позволяет получить материал, который обладает лучшей способностью удалять экотоксиканты — Cr(VI) и краситель метиленовый синий — из раствора, чем исходный диоксид титана. Механоактивированный TiO_2 за 3 ч полностью удаляет Cr(VI) из его водных растворов с концентрацией 10 мг/дм^3 в интервале $\text{pH} 4\text{--}6,3$ при освещении коротковолновым видимым излучением ($370\text{--}410 \text{ нм}$). При $\text{pH} < 5$ часть хрома остается в растворе, вероятно, в виде комплексных соединений менее токсичного Cr(III) , при больших pH — полностью сорбируется. Также механоактивированный TiO_2 за 2 ч практически полностью устраняет краситель метиленовый синий при его концентрации 5 мг/дм^3 . Константа фотодegradации по величине сравнима с другими материалами на основе TiO_2 , полученными более сложными методами.

Список источников

1. Demina P. A., Zybinskii A. M., Kuz'micheva G. M., et al. Adsorption ability of samples with nanoscale anatase to extract Nb(V) and Ta(V) ions from aqueous media // *Crystallogr. Rep.* 2014. Vol. 59. P. 430–436.
2. Cheng Q., Wang C., Doudrick K., et al. Hexavalent chromium removal using metal oxide photocatalysts // *Appl. Catal. B.* 2015. Vol. 176–177. P. 740–748.
3. Ma C. M., Shen Y. S., Lin P. H. Photoreduction of Cr(VI) Ions in aqueous solutions by UV/ TiO_2 photocatalytic processes // *Int. J. Photoenergy.* 2012. Vol. 2012. P. 381971.
4. Ku Y., Jung I.-L. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide // *Water. Res.* 2001. Vol. 35. P. 135–142.
5. Ordinartsev D. P., Pechishcheva N. V., Valeeva A. A., et al. Nanosized Titania for Removing Cr(VI) and As(III) from Aqueous Solutions // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2022. Vol. 96. P. 2408–2416.
6. Pechishcheva N. V., Ordinartsev D. P., Valeeva A. A., et al. Adsorption of Cr(VI) by Nanosized Rutile under the Action of UV Radiation // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2023. Vol. 97. № 2. В печати.
7. Мельчакова О. В., Печищева Н. В., Коробицына А. Д. Механоактивированный рутил и его сорбционные свойства по отношению к галлию и германию. *Цветные металлы.* 2019. № 1. С. 32–39.
8. Rahmani S., Zeynizadeh B., Karami S. Removal of cationic methylene blue dye using magnetic and anionic-cationic modified montmorillonite: kinetic, isotherm and thermodynamic studies // *Appl. Clay Sci.* 2020. Vol. 184. P. 105391.
9. Kozlova E. A., Valeeva A. A., Sushnikova A. A., et al. Photocatalytic activity of titanium dioxide produced by high-energy milling // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2022. Vol. 13. P. 632–639.
10. Yang C., Dong W., Cui G., et al. Highly efficient photocatalytic degradation of methylene blue by P2ABSA-modified TiO_2 nanocomposite due to the photosensitization synergetic effect of TiO_2 and P2ABSA // *RSC Adv.* 2017. Vol. 7. P. 23699–23708.
11. Nguyen C. H., Fu C., Juang R. Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO_2 photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways // *J. Clean. Prod.* 2018. Vol. 202. P. 413–427.

References

1. Demina P. A., Zybinskii A. M., Kuz'micheva G.M., et al. Adsorption ability of samples with nanoscale anatase to extract Nb(V) and Ta(V) ions from aqueous media. *Crystallogr. Rep.*, 2014, vol. 59, pp. 430–436.
2. Cheng Q., Wang C., Doudrick K., et al. Hexavalent chromium removal using metal oxide photocatalysts. *Appl. Catal. B.*, 2015, vol. 176–177, pp. 740–748.

3. Ma C. M., Shen Y. S., Lin P. H. Photoreduction of Cr(VI) Ions in aqueous solutions by UV/TiO₂ photocatalytic processes. *Int. J. Photoenergy*, 2012, vol. 2012, pp. 381971.
4. Ku Y., Jung I.-L. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water. Res.*, 2001, vol. 35, pp. 135–142.
5. Ordinartsev D. P., Pechishcheva N. V., Valeeva A. A., et al. Nanosized Titania for Removing Cr(VI) and As(III) from Aqueous Solutions. *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 2022, vol. 96, pp. 2408–2416.
6. Pechishcheva N. V., Ordinartsev D. P., Valeeva A. A., et al. Adsorption of Cr(VI) by Nanosized Rutile under the Action of UV Radiation. *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 2023, vol. 97, No. 2. In press.
7. Melchakova O. V., Pechishcheva N. V., Korobitsyna A. D. Mekhanoaktivirovannyj rutil i ego sorbcionnye svoystva po otnosheniyu k galliyu i germaniyu [Mechanically activated rutile and its sorption properties with regard to gallium and germanium]. *Tsvetnye Metally* [Non-ferrous Metals], 2019, no. 1, pp. 32–39. (In Russ.).
8. Rahmani S., Zeynizadeh B., Karami S. Removal of cationic methylene blue dye using magnetic and anionic-cationic modified montmorillonite: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Appl. Clay Sci.*, 2020, vol. 184, pp. 105391.
9. Kozlova E. A., Valeeva A. A., Sushnikova A. A. et al. Photocatalytic activity of titanium dioxide produced by high-energy milling. *Nanosystems: Phys. Chem. Math.*, 2022, vol. 13, pp. 632–639.
10. Yang C., Dong W., Cui G., et al. Highly efficient photocatalytic degradation of methylene blue by P2ABSA-modified TiO₂ nanocomposite due to the photosensitization synergetic effect of TiO₂ and P2ABSA. *RSC Adv.*, 2017, vol. 7, pp. 23699–23708.
11. Nguyen C. H., Fu C., Juang R. Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO₂ photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways. *J. Clean. Prod.*, 2018, vol. 202, pp. 413–427.

Информация об авторах

Н. В. Печищева — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, pechischeva@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-7281-1342>;

Л. Г. Бурдина — инженер 1-й категории, burdina.lg@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2577-1779>;

П. В. Зайцева — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, zaitcevapolina@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8401-7867>;

С. Х. Эстемирова — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, esveta100@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7039-1420>;

К. Ю. Шуняев — доктор химических наук, главный научный сотрудник, k_shun@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1530-5988>.

Information about the authors

N. V. Pechishcheva — PhD (Chemistry), Senior Researcher, pechischeva@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-7281-1342>;

L. G. Burdina — 1 st category engineer, burdina.lg@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2577-1779>;

P. V. Zaitceva — PhD (Chemistry), Senior Researcher, zaitcevapolina@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8401-7867>;

S. Kh. Estemirova — PhD (Chemistry), Senior Researcher, esveta100@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7039-1420>;

K. Yu. Shunyaev — Dr. Sc. (Chemistry), Chief Researcher, k_shun@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1530-5988>.

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 541.1-54-19:546.79.4
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.040

ИЗВЛЕЧЕНИЕ УРАНА ИЗ СПЛАВОВ УРАН — БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ. МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ

**Алексей Михайлович Потапов¹, Кирилл Раульевич Каримов², Михаил Валерьевич Мазанников³,
Александр Евгеньевич Дедюхин⁴, Юрий Павлович Зайков⁵**

¹⁻⁵Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук,
Екатеринбург, Россия

Автор, ответственный за переписку: Алексей Михайлович Потапов, A.Potapov_50@mail.ru

Аннотация

Приведены результаты термодинамического моделирования и экспериментальные данные по хлорированию сплавов U — (Ru, Rh, Pd) хлоридом свинца в расплавленной эвтектике LiCl-KCl. Найдено, что удаётся извлечь почти весь уран до остаточного содержания 1–4 %.

Ключевые слова:

сплавы урана, мягкое хлорирование, термодинамическое моделирование, ОЯТ

Для цитирования:

Извлечение урана из сплавов уран — благородные металлы. Моделирование и экспериментальное подтверждение / А. М. Потапов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 213–217. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.040

Original article

EXTRACTION OF URANIUM FROM URANIUM — NOBLE METALS ALLOYS. SIMULATION AND EXPERIMENTAL CONFIRMATION

Alexei M. Potapov¹, Kirill R. Karimov², Mikhail V. Mazannikov³, Alexander E. Dedukhin⁴, Yury P. Zaykov⁵

¹⁻⁵Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia

Corresponding author: Alexei M. Potapov, A.Potapov_50@mail.ru

Abstract

The results of thermodynamic modeling and experimental data on the U — (Ru, Rh, Pd) alloys chlorination with lead chloride in the molten LiCl-KCl eutectic are presented. It has been found that it is possible to extract almost all of the uranium to a residual content of 1–4 %.

Keywords:

uranium alloys, soft chlorination, thermodynamic simulation, spend nuclear fuel

For citation:

Extraction of uranium from uranium - noble metals alloys. Simulation and experimental confirmation / A. M. Potapov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 213–217. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.040

Введение

В настоящее время в ряде стран разрабатывают пирохимическую технологию переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Она основывается на использовании расплавленных солей без использования воды. Такая технология имеет существенные преимущества — короткая выдержка ОЯТ до начала переработки, отсутствие жидких отходов, более высокая удельная производительность, естественная безопасность, устойчивость против тяжёлых аварий.

Одной из вероятных стадий пирохимической технологии может быть доизвлечение урана и других актинидов из так называемых анодных остатков. Анодные остатки представляют собой сплав актинидов (в основном урана) с «благородными» продуктами деления (ПД) в сравнимых количествах. К благородным ПД относятся элементы платиновой группы (рутений, родий, палладий), а также технеций, серебро, молибден, ниобий, цирконий.

Для извлечения урана и плутония из анодного остатка предлагается использовать операцию «мягкого» хлорирования в расплавленной эвтектике LiCl-KCl. Под «мягким» хлорированием мы подразумеваем хлорирование без использования газообразного хлора. Хлорирующий агент — PbCl₂. Уран и плутоний будут окисляться до хлоридов и переходить в расплав, а электроположительные элементы останутся в металлическом состоянии или, в зависимости от организации процесса, перейдут в фазу жидкого свинца.

Ранее мы столкнулись с проблемой, состоящей в том, что выделяющийся по реакции:



свинец полностью покрывает анодный остаток и препятствует дальнейшему протеканию реакции хлорирования. Для исключения блокировки анодного остатка большим количеством выделяющегося свинца мы предлагаем добавлять $PbCl_2$ небольшими порциями.

Целью настоящей работы является изучение процесса ступенчатого «мягкого» хлорирования для оптимизации технологического режима хлорирования анодного остатка хлоридом свинца в расплавленной эвтектической смеси хлоридов лития и калия.

Термодинамическое моделирование

Рутений, родий и палладий не образуют между собой интерметаллидов, и их сплавы являются твёрдыми растворами со слабым взаимодействием компонентов [1, 2]. В рамках данной работы будем рассматривать соединения урана только с этими тремя металлами. Мы провели термодинамическое моделирование равновесного состава системы, состоящей из сплава U — Ru, Rh, Pd и соли-растворителя с учётом коэффициентов активности компонентов в расплаве. Моделирование проводили с использованием программного комплекса HSC-9 [3].

Исходные данные: U — 7,5 кмоль, Ru — 0,4 кмоль, Rh — 0,2 кмоль, Pd — 1,9 кмоль (всё это одна фаза состава: 0,75U + 0,04Ru + 0,02Rh + 0,19Pd мольных долей); эвтектика LiCl-KCl — 100 кмоль (LiCl — 60 кмоль, KCl — 40 кмоль); $PbCl_2$ 0 ... 30 кмоль; $\gamma(PbCl_2) = 0.42$ [4], $\gamma(UCl_3) = 10^{-3}$ [5], $\gamma(UCl_4) = 10^{-4}$ [6]; Ar — 1 кмоль. Температура 550 °C. Соотношение благородных металлов округлённо соответствует их соотношению в реальном ОЯТ.

Результаты термодинамического моделирования представлены на рисунках 1 и 2. На рис. 2 то же, что и на рис. 1, но с увеличенным масштабом по оси ординат.

Как видно из зависимостей, изображенных на рисунках 1 и 2, благородным металлам энергетически выгоднее образовать интерметаллиды URu_3 , URh_3 , UPd_3 . Добавки $PbCl_2$ в первую очередь взаимодействуют со свободным ураном, не связанным в интерметаллиды, при этом пропорционально нарастает содержание свинца. Интерметаллиды Pb-Pd ещё не образуются, так как весь палладий находится в составе сплава UPd_3 . Как видно из рис. 2, в начальный момент количество урана, не связанного в интерметаллиды, составляет 6,67 молей. В соответствии со стехиометрией реакции (1), при добавлении 10 молей $PbCl_2$ весь свободный уран хлорируется до UCl_3 .

Содержание свинца в системе достигает максимума и при дальнейшем добавлении $PbCl_2$ хлорируются интерметаллиды в порядке UPd_3 , URu_3 , URh_3 . Интерметаллид UPd_3 наиболее прочный. Он хлорируется первым только потому, что сразу связывается в другой интерметаллид ($PdPb_2$) и в небольшой степени — в $Pd_{13}Pb_9$. При этом содержание свободного свинца также уменьшается, так как он также расходуется на образование этих новых интерметаллидов.

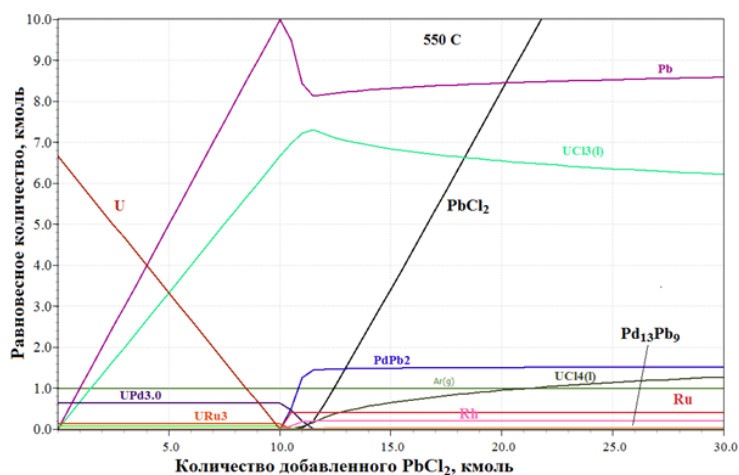


Рис. 1. Равновесный состав системы при хлорировании сплава (U — 7,5 кмоль, Ru — 0,4 кмоль, Rh — 0,2 кмоль, Pd — 1,9 кмоль) хлоридом свинца в расплавленной эвтектике LiCl-KCl

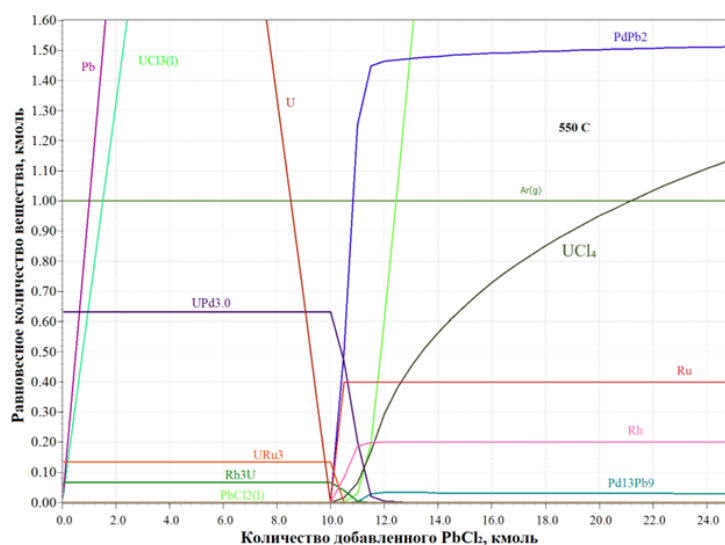


Рис. 2. Равновесный состав системы при хлорировании сплава (U — 7,5 кмоль, Ru — 0,4 кмоль, Rh — 0,2 кмоль, Pd — 1,9 кмоль) хлоридом свинца в расплавленной эвтектике LiCl-KCl (то же, что и на рис. 1, но меньший диапазон по оси ординат)

После добавления 10 кмоль $PbCl_2$ в системе не остаётся восстановителя (U) и хлорид свинца начинает частично окислять UCl_3 до UCl_4 . Соответственно, содержание UCl_3 уменьшается, а UCl_4 — увеличивается.

По результатам моделирования можно сделать следующие выводы: 1) уран в составе сплава полностью хлорируется хлоридом свинца с образованием UCl_3 ; 2) интерметаллиды URu_3 , URh_3 , UPd_3 начинают взаимодействовать с $PbCl_2$, только когда в системе не остаётся металлического урана; в избытке $PbCl_2$ они полностью хлорируются с образованием также UCl_3 и интерметаллидов Pb-БМ, например $PdPb_2$, $Pd_{13}Pb_9$ и, вероятно, других интерметаллидов, по которым у нас нет термодинамических данных; 3) среда, расплав LiCl-KCl существенно способствует хлорированию; в этом расплаве коэффициенты активности хлоридов урана сильно понижены — $\gamma(UCl_3) \sim 10^{-3}$; $\gamma(UCl_4) \sim 10^{-4}$; по принципу Ле Шателье это сдвигает равновесие реакций в сторону продуктов; 4) когда в системе не остаётся металлического урана, избыток $PbCl_2$ начинает окислять UCl_3 до UCl_4 .

Эксперимент

Была проведена серия экспериментов по ступенчатому хлорированию сплавов U — БМ хлоридом свинца в расплавленной эвтектике LiCl-KCl. Исходный сплав подвешивали на молибденовом токоподводе и опускали в расплав LiCl-KCl, который первоначально хлорида свинца не содержал. Кроме сплава в электролит были погружены Mo индифферентный электрод, серебряный электрод сравнения и чехол термопары. В течение опыта непрерывно регистрировали потенциалы сплава и индифферентного электрода. Кроме того, периодически отбирали пробы электролита кварцевым капилляром. Ниже более подробно описан один из экспериментов.

Хлорировали сплав состава 86,7 % U + 9,86 % Pd + 1,22 % Rh + 2,22 вес. % Ru. Примеси (Fe, Ag, Ca, Ni, Pt, Zr) в сумме составляли 0,22 вес.%. Масса сплава 17,531 g; масса LiCl-KCl — 120,356 g; суммарная масса $PbCl_2$ — 33,054 g. Хлорид свинца добавляли порциями, примерно по 1/10 от стехиометрически необходимого. Каждая добавка $PbCl_2$ вызывала резкий скачок потенциала в положительную сторону. По мере протекания реакции (1), потенциал возвращался к равновесному значению, всякий раз несколько более положительному, чем предыдущее (рис. 3).

На рисунке 4 сопоставлены равновесные (когда после добавки $PbCl_2$ потенциал переставал меняться) потенциалы сплава и индифферентного электродов.

Как видно из рис. 4, исходный потенциал сплава U — БМ положительнее потенциала чистого урана. Это вполне понятно, так как уран разбавлен более положительными металлами. Далее, по мере выхода урана из сплава, его потенциал всё более смещается в положительную сторону. Примерно через 110–120 ч эксперимента потенциалы сплава и молибдена выравниваются. В сплаве не остаётся урана, и мы имеем фактически два индифферентных электрода: один — молибденовый, а второй — из сплава Ru-Rh-Pd.

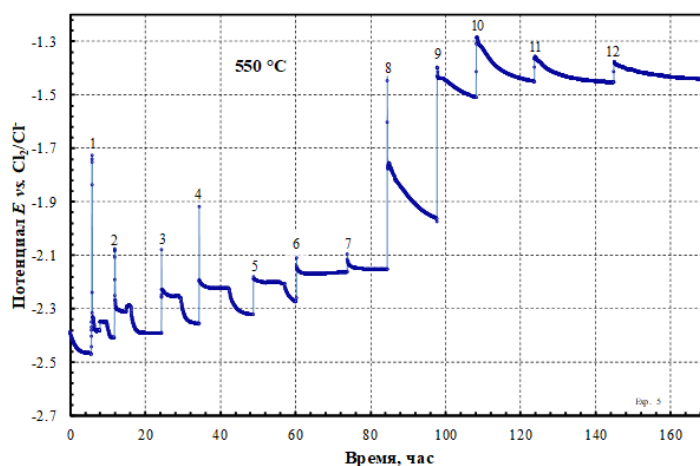


Рис. 3. Потенциал сплава в эксперименте № 5. Цифрами обозначены моменты добавки навесок $PbCl_2$

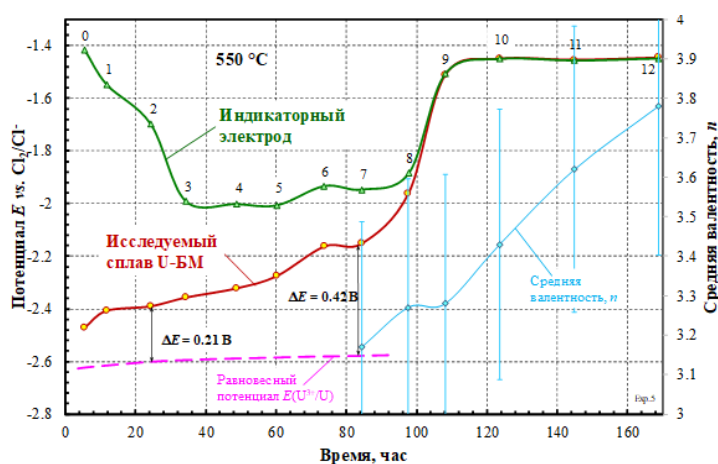


Рис. 4. Равновесные потенциалы сплава и индифферентного электрода в эксперименте № 5. Розовым пунктиром показан равновесный потенциал урана. Он приведён для сравнения. Для его вычисления использовано значение $E_{U^{3+}/U}^* = -2,4865$ В при 550 °C [7]

Выводы по результатам экспериментов: 1) «мягкое» хлорирование позволяет извлечь из сплава почти весь уран до остаточного содержания 1–4 %; 2) поскольку Pu , Np , Am , Cm отрицательнее урана, они будут извлекаться из анодного остатка в первую очередь; 3) оставшийся сплав $Ru-Rh-Pd$ очень пористый и хрупкий, тем не менее он полностью сохраняет свою форму даже при потере массы свыше 80 %.

Список источников

- Gossé S., Dupin N., Guéneau C., Crivello J.-C., Joubert J.-M. Thermodynamic assessment of the Pd-Rh-Ru system using calphad and first-principles methods // *J. Nucl. Mat.* 2016. V. 474. P. 163–173.
- Kaye M. H., Lewis B. J., Thompson W. T. Thermodynamic treatment of noble metal fission products in nuclear fuel // *J. Nucl. Mat.* 2007. V. 366. P. 8–27.
- Roine A. HSC Chemistry® [Software], Outotec, Pori 2018. Software available at: www.outotec.com/HSC.
- Yang L., Hudson R. G. Equilibrium electrode potentials of some metal-chlorine galvanic cells and activities of some metal chlorides in LiCl-KCl eutectic melt // *Trans. Met. Soc. AIME.* 1959. V. 215. P. 589–601.
- Masset P., Konings R. J. M., Malmbeck R., Serp J., Glatz J.-P. Thermochemical properties of lanthanides ($Ln = La, Nd$) and actinides ($An = U, Np, Pu, Am$) in the molten LiCl-KCl eutectic // *J. Nucl. Mat.* 2005. V. 344. P. 173–179.
- Смирнов М. В., Кудяков В. Я., Комаров В. Е., Салюлев А. Б. Равновесный электродный $U(IV) — U$ и окислительно-восстановительный $U(IV) — U(III)$ потенциалы в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов. *Электрохимия.* 1979. Т. 15, № 2. С. 269–272.
- Kuznetsov S. A., Hayashi H., Minato K., Gaune-Escard M. Electrochemical behavior and some thermodynamic properties of UCl_4 and UCl_3 dissolved in a LiCl-KCl eutectic melt // *J. Electrochem. Soc.* 2005. V. 152, № 4. P. C203–C212.

References

1. Gossé S., Dupin N., Guéneau C., Crivello J.-C., Joubert J.-M. Thermodynamic assessment of the Pd-Rh-Ru system using calphad and first-principles methods. *J. Nucl. Mat.*, 2016, vol. 474, pp. 163–173.
2. Kaye M. H., Lewis B. J., Thompson W. T. Thermodynamic treatment of noble metal fission products in nuclear fuel. *J. Nucl. Mat.*, 2007, vol. 366, pp. 8–27.
3. Roine A. HSC Chemistry® [Software], Outotec, Pori 2018. Software. Available at: www.outotec.com/HSC.
4. Yang L., Hudson R. G. Equilibrium electrode potentials of some metal-chlorine galvanic cells and activities of some metal chlorides in LiCl-KCl eutectic melt. *Trans. Met. Soc. AIME*, 1959, vol. 215, pp. 589–601.
5. Masset P., Konings R. J. M., Malmbeck R., Serp J., Glatz J.-P. Thermochemical properties of lanthanides (Ln = La, Nd) and actinides (An = U, Np, Pu, Am) in the molten LiCl-KCl eutectic. *J. Nucl. Mat.*, 2005, vol. 344, pp. 173–179.
6. Smimov M. V., Kudyakov V. Ya., Komarov V. E., Salyulev A. B. Ravnovesnyy elektrodnyy U(IV) — U i okislitel'no-vosstanovitel'nyy U(IV) — U(III) potentsialy v rastvore rasplavlennykh khloridov shchelochnykh metallov. [Equilibrium electrode U(IV) — U and redox U(IV) — U(III) potentials in molten alkali metal chlorides]. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 1979, vol. 15, no. 2, pp. 269–272. (In Russ.).
7. Kuznetsov S. A., Hayashi H., Minato K., Gaune-Escard M. Electrochemical behavior and some thermodynamic properties of UCl₄ and UCl₃ dissolved in a LiCl-KCl eutectic melt. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, no. 4, pp. C203-C212.

Информация об авторах

А. М. Потапов — доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, A.Potapov_50@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7372-581X>;

К. Р. Каримов — кандидат химических наук, научный сотрудник, karimov.kirill@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0534-1635>;

М. В. Мазанников — аспирант, mihael5382@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1160-7177>;

А. Е. Дедюхин — кандидат химических наук, заместитель директора по научной работе, dedyukhin@ihte.uran.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7159-1184>;

Ю. П. Зайков — доктор химических наук, научный руководитель Института, zaykov@ihte.uran.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6138-3955>.

Information about the authors

A. M. Potapov — Dr. Sc. (Technical Sciences), Leading Researcher, A.Potapov_50@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7372-581X>;

K. R. Karimov — PhD (Chemistry), Researcher, karimov.kirill@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-0534-1635>;

M. V. Mazannikov — Graduate Student; Researcher, mihael5382@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1160-7177>;

A. E. Dedyukhin — PhD (Chemistry), Deputy Director for Research, dedyukhin@ihte.uran.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7159-1184>;

Yu. P. Zaykov — Dr. Sc. (Chemistry), scientific director of the Institute, zaykov@ihte.uran.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6138-3955>.

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 669.334:541.124.2
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.041

ГЛУБОКАЯ МЕДЕОЧИСТКА НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВЫХ РАСТВОРОВ АКЦИОНЕРНОГО ОБЩЕСТВА «КОЛЬСКАЯ ГМК»

**Максим Игоревич Рябушкин¹, Дмитрий Сергеевич Савоськин², Александр Павлович Тюкин³,
Алексей Владимирович Рабчук⁴, Константин Владимирович Смирнов⁵,
Павел Владимирович Смирнов⁶, Дмитрий Владимирович Степанов⁷,
Константин Михайлович Волчек⁸, Александр Георгиевич Касиков⁹**

^{1–8}Кольская горно-металлургическая компания, Мончегорск, Россия

⁹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья имени И. В. Тананаева
Кольского научного центра Российской академии наук, Апатиты, Россия

Автор, ответственный за переписку: Максим Игоревич Рябушкин, RyabushkinMI@kolagmk.ru

Аннотация

Установлено, что при использовании для осаждения смеси металлического железа и серы возможна глубокая медеочистка хлоридных никель-кобальтовых растворов. Проведены промышленные испытания медеочистки растворов выщелачивания кобальтового концентрата железно-серным реагентом, в ходе которых достигнуто снижение концентрации меди до 10 и менее мг/л.

Ключевые слова:

никель-кобальтовый раствор, глубокая медеочистка, железно-серный осадитель

Для цитирования:

Глубокая медеочистка никель-кобальтовых растворов акционерного общества «Кольская ГМК» / М. И. Рябушкин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 218–222. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.041

Original article

DEEP COPPER PURIFICATION OF NICKEL-COBALT SOLUTIONS OF KOLA MMC

**Maksim I Ryabushkin¹, Dmitriy S Savoskin², Aleksandr P Tyukin³, Aleksey V Rabchuk⁴,
Konstantin V Smirnov⁵, Pavel V Smirnov⁶, Dmitriy V Stepanov⁷, Konstantin M. Volchek⁸,
Alexander G. Kasikov⁹**

^{1–8}"Kola Mining and Metallurgical Company" JSC, Monchegorsk, Russia

⁹I. 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: Maksim I. Ryabushkin, RyabushkinMI@kolagmk.ru

Abstract

It has been established that when using a mixture of metallic iron and sulfur for precipitation, deep copper purification of nickel-cobalt chloride solutions is possible. Industrial tests of copper purification of cobalt concentrate leaching solutions with an iron-sulfur reagent were carried out, during which a decrease in copper concentration to 10 mg/l or less was achieved.

Keywords:

nickel-cobalt solution, deep copper purification, iron-sulfur precipitator

For citation:

Deep copper cleaning of nickel-cobalt solutions of Kola MMC / M. I. Ryabushkin [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 218–222. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.041

Введение

При экстракционной переработке растворов гидрохлоридного выщелачивания гидратных кобальтовых концентратов образуются концентрированные никель-кобальтовые растворы, содержащие различные примеси, включая медь. При проведении жидкостной экстракции хлорокомплексов кобальта(II) третичными аминами удается отделить кобальт от основной массы примесей. Исключение составляет медь(II), коэффициенты распределения которой при экстракции третичными аминами близки с кобальтом(II), вследствие чего медь необходимо предварительно удалять из никель-кобальтового раствора. Одним из возможных вариантов предварительной очистки растворов от меди может быть ее жидкостная экстракция в виде хлорокомплексов меди(I). Данный процесс ранее был

реализован в кобальтовом производстве Кольской ГМК и в основном обеспечивал глубокую очистку растворов выщелачивания кобальтового концентрата от меди [1]. Однако в результате аварийной ситуации на кобальтовом производстве возникла необходимость использования альтернативного метода проведения глубокой медео очистки хлоридных никель-кобальтовых растворов.

Распространенным способом очистки растворов от меди является ее извлечение методом цементации с использованием различных металлов [2]. Для проведения цементационной очистки хлоридных кобальтовых растворов на комбинате «Североникель» ранее применяли активный никелевый порошок, но при его использовании не удавалось достичь глубокой очистки от меди [3]. В работе [3] также показано, что остаточное содержание меди может быть снижено при использовании для цементации порошка железа, который ранее использовали для очистки от меди и серебра хлоридных растворов [4]. При использовании для осаждения металлических порошков на практике столкнулись с обратным растворением меди в процессе отделения цементного осадка, что периодически приводило к получению кобальтовых растворов с повышенным содержанием меди. Снизить остаточное содержание меди также возможно при одновременном введении в раствор с металлическим восстановителем элементарной серы [3, 5, 6], однако этот способ не вошел в промышленную практику.

Целью данной работы являлось проведение проверки в промышленном масштабе работоспособности схемы глубокой медео очистки (остаточное содержание меди < 10 мг/л) хлоридного раствора кобальтового производства (КП) цеха электролиза никеля (ЦЭН) смесью измельченной серы и железных окатышей.

Результаты

В ходе лабораторных испытаний было установлено, что наиболее глубокая очистка хлоридных кобальтовых растворов возможна при использовании смеси серы с железным порошком. Промышленные испытания разработанного способа проводились в два этапа. В ходе проведения первого этапа промышленных испытаний произведено измельчение железистых окатышей с добавлением комовой серы в шаровой мельнице МШР 0,9 × 1,8. Гранулометрический и химический состав окатышей приведен в таблицах 1 и 2. Загрузка мельницы производилась вручную, через загрузочный бункер-воронку, непосредственно в мельницу. Дозирование компонентов осуществлялось подсчетом загруженных лопат серы и окатышей. На три лопаты окатышей подавали одну лопату серы. По причине отсутствия приборов учёта расхода подачи воды в мельницу, оценка объёма подаваемой воды велась визуально. Оценочное содержание твёрдого в пульпе разгрузки мельницы составляла 25–40 %. Пульпа измельчённой смеси из мельницы поступала в разгрузочный бак (зумпф) и далее на начальном этапе центробежным насосом подавалась на пресс фильтр. В последующем смонтирована линия для подачи пульпы от насоса бака разгрузки мельницы в загрузочный бункер мельницы, за счёт этого организовали циркуляционный поток. На начальном этапе в загрузку подавались только окатыши и сера. На последующих этапах к исходному сырью добавлялись зачистки зумпфа. В некоторых операциях перерабатывались только зачистки. В ходе проведения испытаний специалистами Кольской ГМК велись хронометражные наблюдения за процессами измельчения и фильтрации. С периодичностью 1 раз в 20 мин отбирались пробы пульпы разгрузки мельницы, из частных проб сформированы пробы пульпы при различных режимах работы. Определено содержание твёрдого, результаты представлены в табл. 3.

Таблица 1

Гранулометрический состав окатышей по ГОСТ 27562-87

Фракция крупности, мм	3–20	0–3
Содержание, %	97,3	2,7

Таблица 2

Химический состав окатышей

Материал	Содержание, % мас.									Степень металлизации
	Fe _{общ}	Fe _{мет}	C	SiO ₂	S	P	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	
Окатыши	91,9	88,2	0,18	6,2	0,011	0,013	0,71	0,40	0,49	96,0

Таблица 3

Содержание твёрдого в пульпе разгрузки мельницы

Дата	Режим	Содержание твёрдого, %
13.10	Скорость вращения мельницы 7,5 об/мин Питание — зачистки бака разгрузки мельницы	58,8
	Скорость вращения мельницы 7,5 об/мин Питание — оборотная пульпа из бака разгрузки мельницы	1,72
	Скорость вращения мельницы 11 об/мин Питание мельницы — окатыши	24,4
14.10	Скорость вращения мельницы 15 об/мин Питание мельницы — окатыши	11,5
15.10	Скорость вращения мельницы 15 об/мин Питание мельницы — зачистки	45,6
	Скорость вращения мельницы 15 об/мин Загрузка прекращена	7,28
16.10	Скорость вращения мельницы 15 об/мин Питание мельницы — окатыши	35,8

Второй этап испытаний проведен на промышленном растворе первичной цементационной медеоочистки кобальтового производства никелевым порошком. Концентрация меди в исходном хлоридном растворе составляла 0,5–0,7 г/л. Раствор после цементационной медеоочистки из сборника 1–17 (рис. 1) по существующей схеме подавали на фильтр-пресс № 1–16.

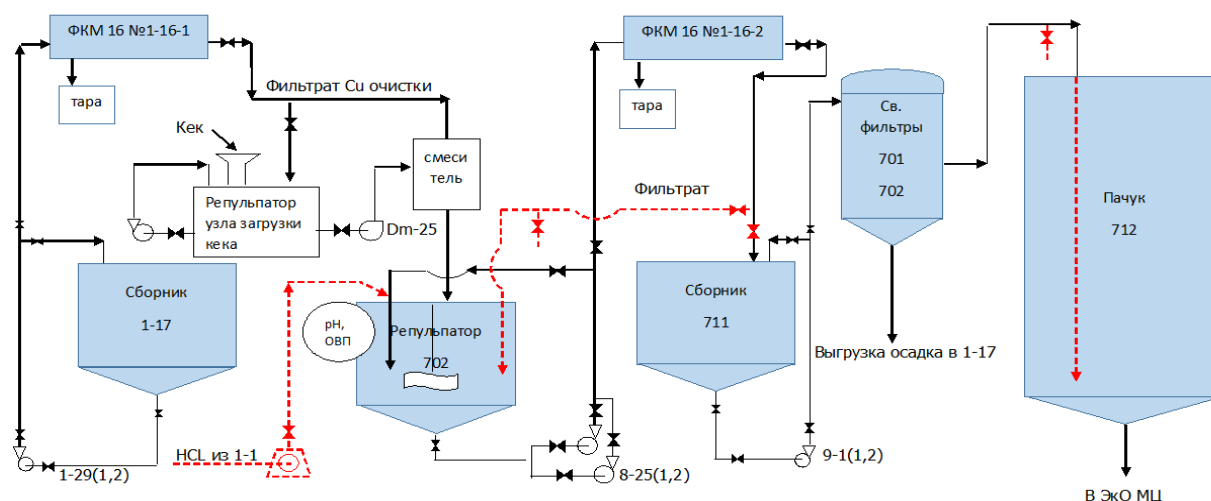
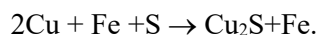


Рис. 1. Аппаратурно-технологическая схема установки глубокой очистки от меди кобальтового раствора передела вскрытия и медеоочистки КП ЦЭН

Фильтрат поступал в регулятор 702 (см. рис. 1), в котором проводили глубокое осаждение меди по реакции:



Анализ цемента показал, что совместно с медью происходило частичное соосаждение сульфида никеля, как это наблюдали ранее при использовании в качестве осадителя смеси никеля и серы [3, 6].

В процессе промышленных испытаний контролировали и определяли следующие параметры: расход раствора; расход смеси измельченных железных окатышей и серы; температура процесса; pH и редокс-потенциал относительно хлор-серебряного электрода сравнения; параметры фильтрования пульпы; содержание меди в очищенном растворе; содержание железа и кобальта в очищенном растворе. Проведено шесть операций по доочистке раствора (одна из них через узел репульсации кека). Достигнуто остаточное содержание меди в фильтрате менее 5 мг/л. На рис. 2 приведены результаты испытаний за период с 18.10.2022 — 19.10.2022.

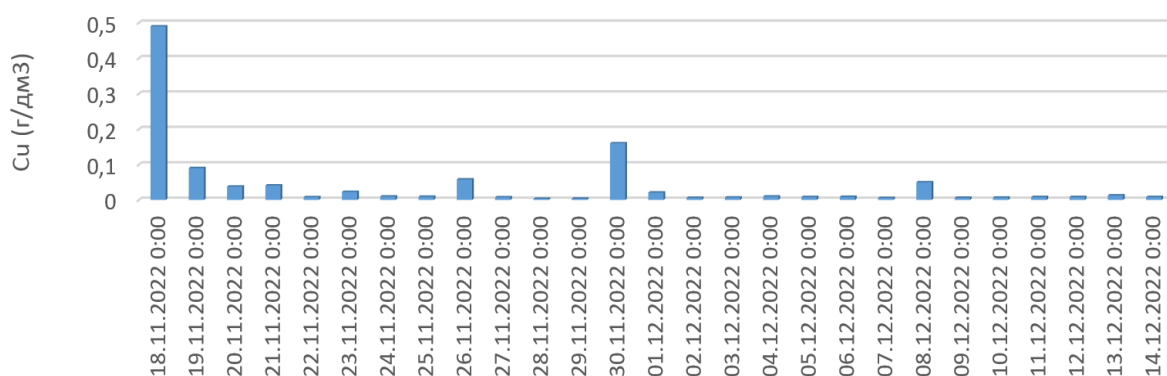


Рис. 2. Остаточное содержание меди при проведении опытно-промышленных испытаний технологии глубокой медеоочистки кобальтовых растворов

Выводы

1. Показана возможность глубокой медеоочистки кобальтовых растворов КП ЦЭН железо-серным осадителем.
2. В ходе промышленных испытаний достигнуты стабильные показатели по остаточному содержанию меди в кобальтовом растворе до менее 10 мг/л.
3. Схема глубокой медеоочистки кобальтовых растворов КП ЦЭН железо-серным осадителем была внедрена в промышленное производство Кольской ГМК.

Список источников

1. Захаров А. В., Малыц И. Э., Хомченко О. А., Касиков А. Г. Освоение экстракционных технологий в ОАО «Кольская ГМК» при производстве кобальта и меди // Цветные металлы. 2013. № 10.
2. Алкацев М. И. Процессы цементации в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1981. 114 с.
3. Касиков А. Г., Кшуманева Е. С., Садовская Г. И. Осаждение меди из растворов от соляно-кислотного выщелачивания гидратных кобальтовых концентратов // Хим. технология. 2004. № 9. С. 19–24.
4. Епископян М. Л., Каковский И. А. Изучение кинетики цементации меди и серебра металлическим железом из хлоридных растворов // Цветные металлы. 1965. № 10. С. 15–20.
5. Затицкий Б. Э., Волков Л. В., Шальгина Е. М. Медеоочистка хлоридных никелевых растворов смесью никелевого концентрата и серы // Новые процессы в металлургии цветных, редких и благородных металлов: сб. тр. Апатиты, 2001. С. 5–14.
6. Сапах С. Л., Лутова Л. С., Четверкин А. Ю. Механизм осаждения меди из хлоридных растворов в присутствии элементарной серы и восстановителя // Цветные металлы. 2012. № 4. С. 26–31.

References

1. Zakharov A. V., Malts I. E., Khomchenko O. A., Kasikov A. G. Osvoeniye ekstraktsionnykh tekhnologiy v ОАО «Kol'skaya GMK» pri proizvodstve koba'l'ta i medi [Development of extraction technologies in Kola MMC in the production of cobalt and copper]. *Tsvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 2013, no. 10. (In Russ.).
2. Alkatsev M. I. *Protsessy tsementatsii v tsvetnoy metallurgii* [Carburization processes in non-ferrous metallurgy]. Moscow, Metallurgiya, 1981, 114 p. (In Russ.).
3. Kasikov A. G., Kshumaneva E. S., Sadovskaya G. I. Osazhdeniye medi iz rastvorov ot solyano-kislotnogo vyshchelachivaniya gidratnykh koba'l'tovykh kontsentrato'v [Deposition of copper from solutions from hydrochloric acid leaching of hydrated cobalt concentrates]. *Khim. Tekhnologiya* [Chem. Technology], 2004, no. 9, pp. 19–24. (In Russ.).
4. Episkopyan M. L., Kakovskij I. A. Izucheniye kinetiki tsementatsii medi i serebra metallicheskim zhelezom iz khloristykh rastvorov [Study of the kinetics of cementation of copper and silver with metallic iron from chloride solutions]. *Cvetnyye metally* [Non-ferrous metals], 1965, no. 10, pp. 15–20. (In Russ.).
5. Zatitsky B. E., Volkov L. V., Shalygina E. M. *Medeochistka khloridnykh nikelovykh rastvorov smesi nikelovogo kontsentrata i sery* [Copper treatment of nickel chloride solutions of a mixture of nickel concentrates and sulfur]. *Novyye protsessy v metallurgii tsvetnykh, redkikh i blagorodnykh metallov: sb. tr.* [New processes in the metallurgy of non-ferrous, rare and noble metals. Coll. of works]. Apatity, 2001, pp. 5–14. (In Russ.).
6. Сапах С. Л., Лутова Л. С., Четверкин А. Ю. Механизм осадения меди из хлоридных растворов в присутствии элементарной серы и восстановителя [The Mechanism of Copper Deposition from Chloride Solutions in the Presence of Elemental Sulfur and a Reducing Agent]. *Tsvetnyye metally* [Cvetnyye metally], 2012, no. 4, pp. 26–31. (In Russ.).

Информация об авторах

М. И. Рябушкин — первый заместитель генерального директора — главный инженер, RyabushkinMI@kolagmk.ru;
Д. С. Савоськин — начальник научно-технического центра, SavoskinDS@kolagmk.ru;

А. П. Тюкин — начальник научно-технического отдела, DM@kolagmk.ru;
А. В. Рабчук — начальник технического управления, RabchukAV@kolagmk.ru;
К. В. Смирнов — начальник цеха электролиза никеля, SmirnovKV@kolagmk.ru;
П. В. Смирнов — начальник гидрометаллургического отдела, SmirnovPV@kolagmk.ru;
Д. В. Степанов — начальник пирометаллургического отдела, StepanovDV@kolagmk.ru;
К. М. Волчек — главный специалист, VolchekKM@kolagmk.ru;
А. Г. Касиков — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, cobaltag@yandex.ru,
<https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>.

Information about the authors

M. I. Ryabushkin — First Deputy General Director — Chief Engineer, RyabushkinMI@kolagmk.ru;
D. S. Savoskin — head of the scientific and technical center, SavoskinDS@kolagmk.ru;
A. P. Tyukin — head of the scientific and technical department, DM@kolagmk.ru;
A. V. Rabchuk — head of the technical department, RabchukAV@kolagmk.ru;
K. V. Smirnov — Head of Nickel Electrolysis, SmirnovKV@kolagmk.ru;
P. V. Smirnov — head of the hydrometallurgical department, SmirnovPV@kolagmk.ru;
D. V. Stepanov — head of the pyrometallurgical department, StepanovDV@kolagmk.ru;
K. M. Volchek — chief specialist, VolchekKM@kolagmk.ru;
A. G. Kasikov — Candidate of Chemical Sciences, Leading Researcher, cobaltag@yandex.ru,
<https://orcid.org/0000-0001-7694-0910>.

Статья поступила в редакцию 31.01.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 31.01.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.

Научная статья
УДК 542.61
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.042

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ФОСФОРИЛКЕТОНОВ ПО ОТНОШЕНИЮ К АКТИНИДАМ И ЛАНТАНИДАМ

Алфия Минеровна Сафиулина¹, Алексей Владимирович Лизунов², Евгений Иосифович Горюнов³, Ирина Борисовна Горюнова⁴, Георгий Владимирович Бодрин⁵, Валерий Кузьмич Брель⁶, Иван Гундарович Тананаев^{7, 8}

^{1, 2}Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А. А. Бочвара, Москва, Россия

^{3, 4, 5, 6}Институт элементоорганических соединений имени А. Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва, Россия

⁷Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

⁸Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук», Апатиты, Россия

Автор, ответственный за переписку: Алфия Минеровна Сафиулина, amsafiulina@bochvar.ru

Аннотация

Обобщены результаты исследований комплексообразующих свойств фосфорилкетонов по отношению к актинидам и лантанидам, позволяющие выявить наиболее эффективный и селективный комплексообразующий лиганд из класса фосфорилкетонов — 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-он. С использованием этого лиганда была продемонстрирована возможность эффективного извлечения редкоземельных металлов, а также урана(VI) и тория(IV) из растворов вскрытия фосфогипса в рамках одного технологического экстракционного процесса и проведено сравнение эффективности использования 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она в качестве экстрагента с коммерчески доступными ТБФ и ТОФО.

Ключевые слова:

лантаниды, актиниды, уран, торий, редкоземельные металлы, экстракция, извлечение, разделение, фосфорорганические экстрагенты, фосфорилкетоны, минеральное и техногенное сырье

Для цитирования:

Экстракционные и комплексообразующие свойства фосфорилкетонов по отношению к актинидам и лантанидам / А. М. Сафиулина [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 223–227. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.042

Original article

EXTRACTION AND COMPLEXING PROPERTIES OF PHOSPHORYL KETONES WITH RESPECT TO ACTINIDES AND LANTHANIDES

Alfiya M. Safiulina¹, Alexey V. Lizunov², Evgenii I. Goryunov³, Irina B. Goryunova⁴, Georgii V. Bodrin⁵, Valery K. Brel⁶, Ivan G. Tananaev^{7, 8}

^{1, 2}A. A. Bochvar High-Technology Scientific Research Institute for Inorganic Materials (VNIINM), Moscow, Russia

^{3, 4, 5, 6}A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, RAS, Moscow, Russia

⁷A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS, Moscow, Russia

⁸Federal Research Center, Kola Science Center, RAS, Apatity, Russia

Corresponding author: Alfiya M. Safiulina, amsafiulina@bochvar.ru

Abstract

The paper summarizes the results of studies of the complexing properties of phosphoryl ketones with respect to actinides and lanthanides, which makes it possible to identify the most effective and selective ligand of the phosphoryl ketones class, namely 5-(diphenylphosphoryl)hexan-3-one. Using this ligand, the possibility of efficient extraction of rare earth metals, as well as uranium(VI) and thorium(IV) from phosphogypsum leaching solutions within a single stage technological extraction process was demonstrated and the efficiency of using 5-(diphenylphosphoryl)hexan-3-one as extractant with commercially available TBP and TOPO was performed.

Keywords:

lanthanides, actinides, uranium, thorium, rare earth metals, extraction, recovery, separation, organophosphorus extractants, phosphoryl ketones, mineral and technogenic raw materials.

For citation:

Extraction and complexing properties of phosphoryl ketones with respect to actinides and lanthanides / A. M. Safiulina [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 223–227. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.042

Введение

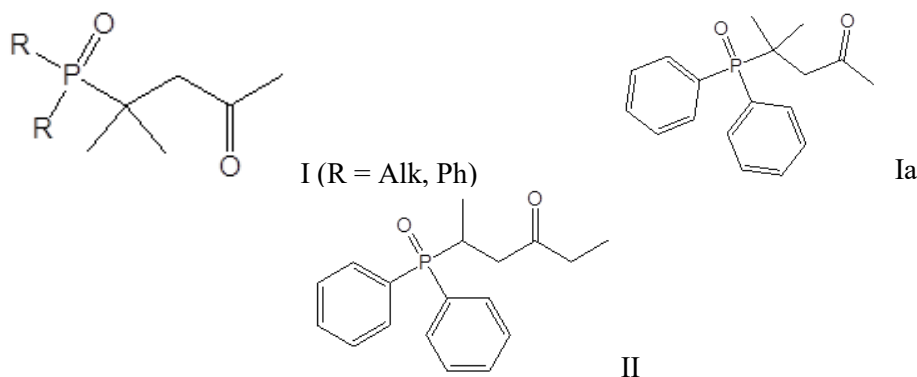
Развитие технологии производства редких металлов (РМ) требует пристального внимания к оптимизации существующих или усовершенствование новых схем переработки минерального и техногенного сырья. Имеющиеся в настоящее время экстракционные и сорбционные технологии с использованием фосфорорганических соединений, обладая необходимой эффективностью и безопасностью в эксплуатации, тем не менее, оставляют за собой по завершении процесса переработки большой объем вторичных водных отходов, в том числе радиоактивных, содержащих природные уран и торий. Поэтому поиск новых эффективных и экологически чистых экстракционных систем концентрирования, разделения и выделения урана, тория, и других ценных компонентов имеет большую научную ценность и практическую актуальность.

Проведение многолетних систематических исследований в области экстракции актинидов и лантанидов дает основание полагать, что наиболее эффективными и избирательными экстрагентами являются фосфорорганические соединения (ФОС) различных типов.

Поиск высокоэффективных ФОС базируется на общей проблеме реакционной способности соединений. Одной из главных его задач — определение зависимости экстракционной способности ФОС от их строения.

Нейтральные ФОС (НФОС) — первый класс соединений, для которых систематически была изучена зависимость экстракционной способности от строения. Для фосфатов, фосфонатов, фосфинатов, фосфиноксидов реакционный центр (фосфорильная группа) и состав комплексов остаются неизменными, а экстракционная способность в этом ряду существенно увеличивается. В работе [1] была предложена корреляция величин $\ln K_{\text{ex}}$ (где K_{ex} — эффективная константа экстракции) с суммой электроотрицательностей заместителей у атома фосфора. Из расчета вытекает, что экстракционная способность монодентатных НФОС (МНФОС) снижается при введении электроотрицательных заместителей. Дополнительное введение координирующей группы ($-P=O$, $-C=O$) в структуру молекулы ФОС открывает новые возможности для комплексообразования и, как следствие, для варьирования экстракционных свойств этих соединений.

При поиске новых высокоэффективных и селективных экстрагентов в ряду бифункциональных нейтральных фосфорорганических соединений было установлено, что фосфорилкетоны I с алкильными и фенильными заместителями при атоме фосфора экстрагируют актиниды и лантаниды из азотнокислых сред значительно эффективнее известных нейтральных фосфорорганических соединений [2–4].



Результаты

Для установления дентатности комплексообразования фосфорилкетонов с *f*-элементами были исследованы комплексы Ia с нитратом неодима(III) и уранила с использованием спектральных методов и рентгеноструктурного анализа (рис. 1) [5]. При взаимодействии с нитратом уранила вне зависимости от соотношения компонентов фосфорилкетон действует как монодентатный фосфорильный лиганд, образуя бислигандный нейтральный комплекс, структура которого сохраняется в растворе. При взаимодействии с нитратом неодима в зависимости от соотношения реагентов фосфорилкетон образует бис- либо трислигандные комплексы, действуя в первом из них как бидентатный лиганд, а во втором как фосфорильный монодентатный. Вследствие хелатного взаимодействия лигандирующего ансамбля фосфорилкетона, основанного на координации как PO-, так и CO-групп к иону Ln^{3+} , соединения этого класса проявляют большую селективность по отношению к лантанидам в сравнении с актинидами [5].

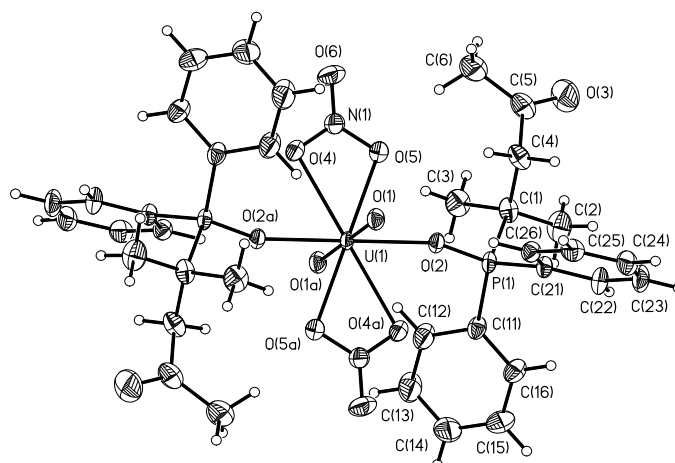


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса Ia с нитратом уранила. Эллипсоиды тепловых колебаний изображены с вероятностью 50 %. Атомы H показаны сферами произвольного радиуса

При исследовании в направлении дизайна перспективных экстрагентов класса фосфорилкетонов для извлечения *f*-элементов установлено, что модифицирование фосфорилкетона Ia в изомерный ему фосфорилкетон II с изомеризацией алкильной части молекулы фосфорилкетонов может приводить к существенному увеличению их эффективности и селективности как экстрагентов. В работе [6] показано, что II является наиболее эффективным и селективным экстрагентом для извлечения и разделения тяжелых (Ho, Yb) и легких (La, Nd) лантанидов из азотнокислых растворов в хлороформ. Были проведены исследования процесса экстракции редкоземельных элементов (РЗЭ) с помощью соединения II из раствора вскрытия фосгогипса [7] и эвдиалитового концентрата [6, 8]. Первоначально положительный эффект указанной выше трансформации фосфорилкетонов был выявлен в модельных экспериментах по экстракции ряда *f*-элементов из азотнокислых растворов в хлороформ. Было показано, что эффективность и селективность фосфорилкетона II при извлечении лантанидов существенно выше, чем его прототипа Ia и известных НФОС: ТБФ, ТОФО и КМФО (рис. 2).

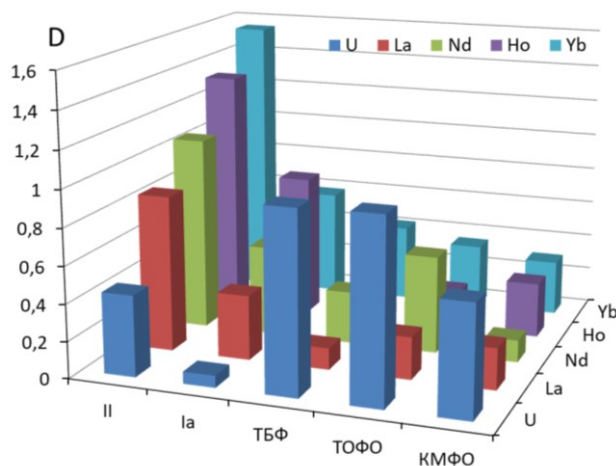


Рис. 2. Сравнение коэффициентов распределения U(VI), La(III), Nd(III), Ho(III) и Yb(III) при экстракции лигандами II, Ia, ТБФ, ТОФО и КМФО из 3,75 моль/л HNO₃ (0,01 моль/л раствор в CHCl₃, 0,25 ммоль/л раствор соли металла в водной фазе)

При этом оба фосфорилкетона не экстрагируют катионы тория и относительно плохо экстрагируют уран(VI), что весьма полезно при использовании этих соединений для извлечения лантанидов из природного сырья, так как коллективный экстракт РЗЭ практически не будет содержать примесей

радиоактивных актинидов. Возможность использования фосфорилкетона II для экстракционного выделения ценных компонентов из растворов вскрытия рудного материала была исследована в экспериментах, моделирующих жидкостной экстракционный противоточный каскад. Нами использована схема, заключающаяся в имитации противоточного непрерывного процесса периодическим 4-кратным повторением межфазных контактов по схеме перекрестного тока (рис. 3). Эта схема позволяет получить концентрационный профиль компонентов по ступеням каскада и на основании этих данных оценить эффективность экстракционного процесса. Моделирование непрерывной экстракции осуществляли с помощью ряда следующих друг за другом операций периодической экстракции. При использовании предложенной схемы (рис. 3) моделирования принимали, что каждая операция периодической экстракции эквивалентна одной идеальной (теоретической) ступени.

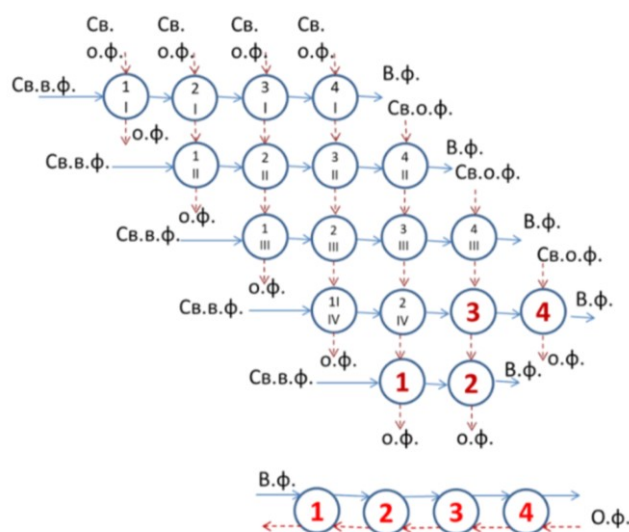


Рис. 3. Моделирование 4-ступенчатого противоточного каскада

С помощью нового экстрагента, 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она (II), суммарный концентрат тяжелых лантанидов, цирконий и скандий могут быть извлечены из растворов вскрытия эвдиалитового концентрата в рамках одной технологической стадии экстракционного процесса. Уран и торий при этом концентрируются в водной фазе. Этот метод позволяет разделять компоненты редкометалльного сырья различного происхождения и получать концентраты, удобные для дальнейшей переработки.

Таким образом, предлагаемый новый реагент класса фосфорилкетонов может быть успешно применен при экстракционной переработке минерального и техногенного сырья, позволяет извлекать и концентрировать РЗЭ, а также отделять их от сопутствующих примесей, в частности, от радиоактивных урана, тория и продуктов их распада.

Список источников

1. Розен А. М., Крупнов Б. В. Зависимость экстракционной способности органических соединений от их строения // Успехи химии. 1996. Т. 65, № 11. С. 1052–1079.
2. Сафиулина А. М., Матвеева А. Г., Дворянчикова Т. К., Синегрибова О. А., Ту А. М., Татаринев Д. А., Костин А. А., Миронов В. Ф., Тананаев И. Г. Ацетилсодержащие фосфиноксиды как экстрагенты для извлечения актинидов и лантанидов // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 2. С. 390–396.
3. Матвеева А. Г., Ту А. М., Сафиулина А. М., Бодрин Г. В., Горюнов Е. И., Горюнова И. Б., Синегрибова О. А., Нифантьев Э. Е. Экстракция f-элементов из азотнокислых растворов фосфорилкетонами // Изв. АН. Сер. хим. 2013. № 6. С. 1309–1316.
4. Матвеева А. Г., Горюнов Е. И., Ту А. М., Сафиулина А. М., Горюнова И. Б., Бодрин Г. В., Лесив А. В., Синегрибова О. А., Брель В. К. Влияние природы заместителей при атоме фосфора на экстракционные свойства фосфорилкетонов по отношению к f-элементам // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 11. С. 2493–2501.
5. Матвеева А. Г., Григорьев М. С., Дворянчикова Т. К., Матвеев С. В., Сафиулина А. М., Синегрибова О. А., Пасечник М. П., Годовиков И. А., Татаринев Д. А., Миронов В. Ф., Тананаев И. Г. Комплексы (2-метил-4-оксопент-2-ил)дифенилфосфиноксида с нитратами уранила и неодима: синтез и строение в твердом виде и в растворах // Изв. АН. Сер. хим. 2012. № 2. С. 397–402.

6. Сафиулина А. М., Матвеева А. Г., Лизунов А. В., Бодрин Г. В., Горюнов Е. И., Григорьев М. С., Семенов А. А., Брель В. К., Нифантьев Э. Е. Фосфорилсодержащий кетон — 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-он — новый эффективный экстрагент для извлечения и разделения лантанидов при переработке эвдиалита // Докл. АН. 2015. Т. 460, № 6. С. 673–676.
7. Сафиулина А. М., Матвеева А. Г., Евтушенко А. В., Лизунов А. В., Горюнов Е. И., Горюнова И. Б., Бодрин Г. В., Семенов А. А., Брель В. К. Извлечение лантанидов из растворов вскрытия фосфогипса с использованием нового фосфорорганического экстрагента — 5-(дифенилфосфорил)гексан-3-она // Журнал общей химии. 2015. Т. 85, вып. 9. С. 1551–1557.
8. Сафиулина А. М., Семенов А. А., Лизунов А. В., Лесина И. Г., Горюнов Е. И., Горюнова И. Б., Бодрин Г. В., Брель В. К., Тананаев И. Г. Извлечение и разделение редких металлов при переработке эвдиалитового концентрата новыми реагентами класса фосфорилкетонов // Радиохимия. 2022. Т. 64, № 6. С. 547–553.

References

1. Rozen A. M., Krupnov B. V. Dependence of the extraction ability of organic compounds on their structure. *Russ. Chem. Rev.* 1996, vol. 65, Iss. 11, pp. 973–1000. DOI: 10.1070/RC1996v065n11ABEH000241
2. Safiulina A. M., Matveeva A. G., Dvoryanchikova T. K., Sinegribova O. A., Tu A. M., Tatarinov D. A., Kostin A. A., Mironov V. F., Tananaev I. G. Acetyl-containing phosphine oxides as extractants for actinides and lanthanides. *Russ. Chem. Bull.* 2012, vol. 61, Iss. 2, pp. 392–398. DOI: 10.1007/s11172-012-0055-0
3. Matveeva A. G., Thu A. M., Safiulina A. M., Bodrin G. V., Goryunov E. I., Goryunova I. B., Sinegribova O. A., Nifant'ev E. E. Extraction of *f*-elements from nitric acid solutions with phosphoryl ketones. *Russ. Chem. Bull.* 2013, vol. 62, Iss. 6, pp. 1309–1316. doi:10.1007/s11172-013-0184-0
4. Matveeva A. G., Goryunov E. I., Goryunova I. B., Bodrin G. V., Brel V. K., Tu A. M., Sinegribova O. A., Safiulina A. M., Lesiv A. V. Effect of the nature of substituents at the phosphorus atom on extraction properties of phosphorylketones toward *f*-elements. *Russ. Chem. Bull.* 2014, vol. 63, Iss. 11, pp. 2493–2501. doi:10.1007/s11172-014-0767-4
5. Matveeva A. G., Matveev S. V., Passechnik M. P., Godovikov I. A., Grigoriev M. S., Safiulina A. M., Dvoryanchikova T. K., Sinegribova O. A., Tatarinov D. A., Mironov V. F., Tananaev I. G. Complexes of (2-methyl-4-oxopent-2-yl)diphenylphosphine oxide with uranyl and neodymium nitrates: synthesis and structures in the solid state and in solution. *Russ. Chem. Bull.* 2012, vol. 61, Iss. 2, pp. 399–404. doi:10.1007/s11172-012-0056-z
6. Safiulina A. M., Matveeva A. G., Bodrin G. V., Goryunov E. I., Brel V. K., Lizunov A. V., Semenov A. A., Grigor'ev M. S., Nifant'ev E. E. A phosphorylated ketone, 5-(diphenylphosphoryl)hexan-3-one, as a new effective extractant for the recovery and separation of lanthanides in the eudialyte processing. *Doklady Chemistry*, 2015, vol. 460(2). P. 57-60. doi:10.1134/S001250081502007X
7. Safiulina A. M., Evtushenko A. V., Matveeva A. G., Goryunov E. I., Goryunova I. B., Bodrin G. V., Brel V. K., Lizunov A. V., Semenov A. A. Recovery of lanthanides from digested phosphogypsum solutions using a new organophosphorus extractant, 5-(diphenylphosphoryl)hexan-3-one. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2015, vol. 85, Iss. 9, pp. 2128–2134. doi:10.1134/S1070363215090170
8. Safiulina A. M., Semenov A. A., Lizunov A. V., Lesina I. G., Goryunov E. I., Goryunova I. B., Bodrin G. V., Brel V. K., Tananaev I. G. Recovery and Separation of Rare Metals during the Processing of Eudialyte Concentrate with New Reagents of a Series of Phosphoryl Ketones. *Radiochemistry*, 2022, vol. 64, Iss. 6, pp. 713–720. DOI: 10.1134/S1066362222060078

Информация об авторах

А. М. Сафиулина — кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник, amsafiulina@bochvar.ru;
А. В. Лизунов — кандидат технических наук, директор научно-исследовательского отделения разработки технологий и оборудования специальных неядерных материалов и изотопной продукции, avlizunov@bochvar.ru;
Е. И. Горюнов — старший научный сотрудник лаборатории фосфорорганических соединений, evg.goryunov@yandex.ru;
И. Б. Горюнова — научный сотрудник лаборатории фосфорорганических соединений, evg.goryunov@yandex.ru;
Г. В. Бодрин — старший научный сотрудник лаборатории фосфорорганических соединений, bgeorg49@yandex.ru;
В. К. Брель — доктор химических наук, заведующий лабораторией фосфорорганических соединений, v_brel@mail.ru;
И. Г. Тананаев — член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, заместитель директора по научной работе Кольского научного центра РАН, i.tananaev@ksc.ru.

Information about the authors

A. M. Safiulina — PhD (Chemistry), Senior Researcher, amsafiulina@bochvar.ru;
A. V. Lizunov — PhD (Technical), Head of department of special non-nuclear materials and isotopic production, avlizunov@bochvar.ru;
E. I. Goryunov — Senior Researcher, evg.goryunov@yandex.ru;
I. B. Goryunova — Researcher, evg.goryunov@yandex.ru;
G. V. Bodrin — Senior Researcher, bgeorg49@yandex.ru;
V. K. Brel — Doctor of Chemical Science, Head of laboratory of organophosphorus compounds, v_brel@mail.ru;
I. G. Tananaev — Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Chemical Science, Professor, Deputy Director for Research of the Kola Scientific Center RAS, i.tananaev@ksc.ru.

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 542.61
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.043

ФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ КИСЛОТНЫЕ ПОДАНДЫ: ЭКСТРАКЦИОННЫЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ПО ОТНОШЕНИЮ К АКТИНИДАМ И ЛАНТАНИДАМ

Алфия Минеровна Сафиулина¹, Владимир Евгеньевич Баулин², Сергей Михайлович Аксенов³, Аслан Юсупович Цивадзе⁴, Иван Гундарович Тананаев⁵

¹Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А. А. Бочвара, Москва, Россия

²Институт физиологически активных веществ Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии, Черноголовка, Россия

^{2, 4, 5}Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

^{3, 5}Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук», Апатиты, Россия

Автор, ответственный за переписку: Алфия Минеровна Сафиулина, amsafiulina@bochvar.ru

Аннотация

Определены оптимальные условия экстракционного извлечения U(VI), Th(IV) и La(III) из азотнокислых сред фосфорилированными кислотными подандами варьированием длины полиэфирной цепочки, связывающей ароматические фрагменты, выявлен наиболее эффективный поданд — 1,5-бис[о-(гидроксиэтоксифосфорил)-фенокси]-3-оксапентан с диэтиленгликолевой цепочкой -(OCH₂CH₂)₂O-. Методами физико-химического анализа исследован состав, предполагаемое строение экстрагируемых комплексов U(VI) и Nd(III) с 1,5-бис[о-(дигидроксифосфорил)фенокси]-3-оксапентаном.

Ключевые слова:

экстракция; азотнокислые растворы, дифосфоновые кислоты, фосфорилподанды кислотного типа, концентрирование U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III), разделение U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III)

Благодарности:

работа выполнена в рамках государственных заданий Института физической химии и электрохимии Российской академии наук и Института физиологически активных веществ Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, а также в рамках научной темы Геологического института Кольского научного центра Российской академии наук №АААА-А19-119100290149-1.

Для цитирования:

Фосфорилированные кислотные поданды: экстракционные и комплексообразующие свойства по отношению к актинидам и лантанидам / А. М. Сафиулина [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 228–232. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.043

Original article

PHOSPHORYLATED ACID PODANDS: EXTRACTION AND COMPLEXING PROPERTIES WITH RESPECT TO ACTINIDES AND LANTHANIDES

Alfiya M. Safiulina¹, Vladimir E. Baulin², Sergey M. Aksenov³, Aslan Yu. Tsivadze⁴, Ivan G. Tananaev⁵

¹A. A. Bochvar High-Technology Scientific Research Institute for Inorganic Materials (VNIINM), Moscow, Russia

²Institute of Physiologically Active Substances of the Federal State Budgetary Institution of Science of the Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

^{2, 4, 5}A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS, Moscow, Russia

^{3, 5}Federal Research Center, Kola Science Center, RAS, Apatity, Russia

Corresponding author: Alfiya M. Safiulina, amsafiulina@bochvar.ru

Abstract

The optimal conditions for the extraction of U(VI), Th(IV), and La(III) from nitric acid media by phosphorylated acidic podands were determined. In this work by varying the length of the polyester chain that binds aromatic fragments; the most effective podand 1,5-bis[o-(hydroxyethoxyphosphoryl)-phenoxy]-3-oxapentane with diethylene glycol chain -(OCH₂CH₂)₂O-. The composition and proposed structure of extractable U(VI) and Nd(III) complexes with 1,5-bis[o-(dihydroxyphosphoryl)phenoxy]-3-oxapentane were studied by physico-chemical analysis methods.

Keywords:

extraction, nitric acid solutions, diphosphonic acids, acid-type phosphoryl podandy, concentration of U (VI), Th (IV) and REE (III), separation of U (VI), Th (IV) and REE (III)

Acknowledgments:

the work was made out within the framework of the State Assignments of the A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry and the Institute of Physiologically Active Substances of the Federal State Budgetary Institution of Science of the Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the Russian Academy of Sciences, as well as within the framework of the scientific theme of the GI KSC RAS No. AAAA-A19-119100290149-1.

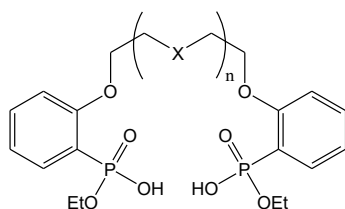
For citation:

Phosphorylated acid podands: extraction and complexing properties with respect to actinides and lanthanides / A. M. Safiulina [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 228–232. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.043

Введение

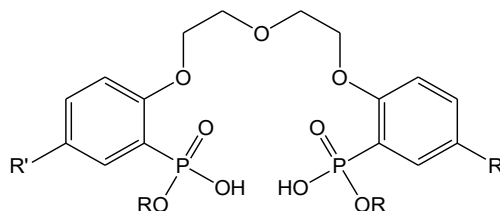
Комплексное исследование экстракционных свойств полидентатных органических соединений представляет интерес для поиска новых эффективных экстрагентов для извлечения ряда промышленно значимых элементов. В основе создания перспективных экстракционных технологий извлечения целевых радионуклидов и стабильных элементов из комплексного сырья лежит поиск синтетически доступных и коммерчески привлекательных экстрагентов, способных извлекать из сложных систем целевые продукты с высокими коэффициентами распределения. Многолетние научно ориентированные исследования в решении упомянутых выше задач указывают на перспективность использования фосфорорганических соединений, которые применяются не только в качестве реагентов в экстракционных процессах, но и в сорбционных технологиях как эффективные импрегнаты в составе сорбционно-реагентных материалов.

Поиск новейших, наиболее перспективных фосфорорганических соединений, проверенных в экспериментах, указывает на особую привлекательность полифункциональных фосфорилсодержащих кислотных подандов. Преимуществом фосфорилподандов, с одной стороны, является возможность изменять в широких пределах координирующие свойства фосфорильной группы путем варьирования заместителей при атоме фосфора. С другой стороны, методы органической химии позволяют конструировать широкий структурный набор фосфорилсодержащих подандов, различающихся конформационной жесткостью и количеством координирующих центров, что открывает широкие возможности для направленной модификации их экстракционных свойств. В работе обобщены результаты исследования экстракционных свойств ряда фосфорилированных кислотных подандов (1–4), различающихся составом и структурой при экстракции U(VI), Th(IV) и La(III) из азотнокислых растворов в 1,2-дихлорэтан. Поставлена задача определить направление дизайна наиболее перспективных экстрагентов для извлечения актинидов и лантанидов в группе фосфорилированных кислотных подандов, а также поиска оптимальных условий исследуемых процессов.



1–4

$n = 0$ (1); $n = 1$, $X = O$ (2); $n = 2$, $X = O$ (3);
 $n = 1$,
 $X = CH_2$ (4)



5–10

$R = Et$, $R' = H$ (2); $R = Bu$, $R' = H$ (6);
 $R = R' = Et$ (7); $R = Bu$, $R' = Et$ (8);
 $R = Et$, $R' = Bu^t$ (9); $R = Bu$, $R' = Bu^t$ (10)

Результаты и их обсуждение

Экстракционные свойства фосфорилподандов 1–4 в отношении *f*-элементов изучали на примере экстракции U(VI), Th(IV) и La(III) из азотнокислых водных растворов в органическую фазу при варьируемой концентрации HNO₃ и постоянных концентрациях соли в водной фазе и лиганда в 1,2-дихлорэтане (ДХЭ). Из данных, полученных для U(VI) (рис. 1, а), следует, что 1–4 демонстрируют схожую зависимость коэффициентов распределения (D_U) от [HNO₃]. Значения D_U практически не меняются в диапазоне [HNO₃] от 0,04 до 2,64 моль/л и весьма незначительно уменьшаются (в среднем на $0,20 \pm 0,07$) с увеличением [HNO₃] до 3,86 моль/л. Эффективность экстракции U(VI) для 1, 3, 4 практически одинакова и невелика ($D_U = 1,10 \pm 0,08$), наиболее эффективна экстракция 2 ($D_U = 1,43$). В отличие от экстракции U(VI) эффективность экстракции Th(IV) 1–4 существенно различается (рис. 1, б).

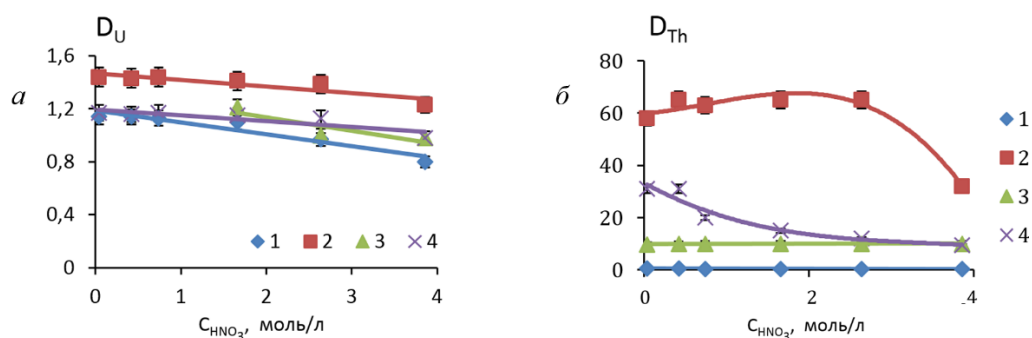


Рис. 1. Зависимость (а) D_U и (б) D_{Th} от $[HNO_3]$ при экстракции 0,01 моль/л 1–4 в ДХЭ

Экстремально эффективно Th(IV) извлекается 2, причем в области $[HNO_3]$ от 0,04 до 2,64 моль/л D_{Th} практически не меняются и близки к 63 ± 2 . Рост $[HNO_3] > 3,86$ моль/л приводит к падению D_{Th} до 32 ± 1 . Реагент 1 с самой короткой этиленгликолевой цепочкой экстрагирует Th(IV) хуже всех исследуемых соединений, и величины D_{Th} практически не меняются во всем диапазоне кислотности водной фазы: $D_{Th} = 0,39 \pm 0,04$. Существенно лучше экстрагирует Th(IV) поданд 3 с наиболее длинной цепочкой: значения D_{Th} составляют в среднем $10 \pm 0,07$ во всем диапазоне $[HNO_3]$. Поданд 4, полиэфирная цепочка которого отличается от таковой в 2 наличием CH_2 -группы вместо атома O, проявляет высокую эффективность при экстракции Th(IV), но почти вдвое ниже, чем 2 с падением D_{Th} с ростом $[HNO_3]$. Эффективность экстракции La(III) (рис. 2) для 1–3 также различается. Реагенты 1 и 2 практически не экстрагируют La(III) во всем диапазоне $[HNO_3]$ (D_{La} не превышают величины 0,02). В отличие от 1 и 2, реагент 3 с максимально длинной полиэфирной цепочкой заметно экстрагирует La(III) только в области низких $[HNO_3]$ ($D_{La} = 0,99–0,92$); при $[HNO_3] > 1$ моль/л наблюдается падение эффективности экстракции вплоть до $D_{La} = 0,2$ (см. рис. 2). Последовательный рост числа звеньев $-OCH_2CH_2-$ в цепочке, связывающей концевые группы подандов, от 1 до 3 (1–3), сопровождается монотонным усилением эффективности экстракции La(III) (рис. 3, а).

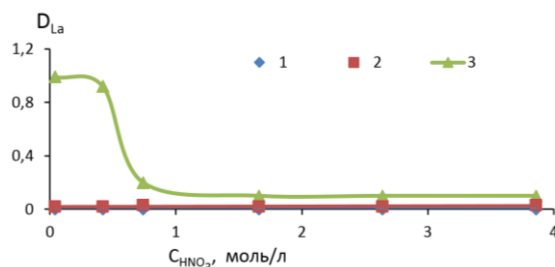


Рис. 2. Зависимость D_{La} от $[HNO_3]$ при экстракции 1–3 (0,01 моль/л в ДХЭ)

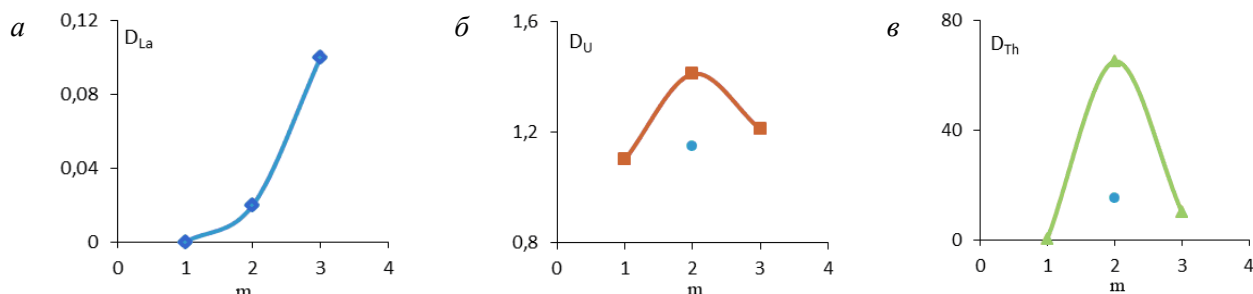


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения D_M ($M = La^{III}, U^{VI}$ и Th^{IV}) при экстракции от числа звеньев $-OCH_2CH_2-$ (m) в полиэфирной цепочке (экстракция 0,01 моль/л 1–3 в ДХЭ из 1,66 моль/л HNO_3 , исходная концентрация нитратов металлов в водной фазе $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Значения для 4 нанесены на графики (б) и (в) в виде отдельной точки

В первом приближении при экстракции La(III) этот эффект можно связать с увеличением липофильности экстрагируемых комплексов при удлинении полиэфирной цепочки.

Для U(VI) и Th(IV) зависимость D_M от числа звеньев $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$ имеет суиной характер. В обоих случаях наблюдается максимум при $m = 2$ (2). Этот максимум для U(VI) незначителен (весь диапазон изменения D_U составляет до 0,3; рис. 3, б), в отличие от Th(IV) ($D_{Th} = 65$; рис. 3, в). Интересно, что значения D_U и D_{Th} для 4 лежат ниже значений для 2, то есть замена CH_2 -группы в линкере 4 на атом O (переход к структуре 2) увеличивает эффективность экстракции U(VI) и Th(IV). Таким образом, оптимальным линкером при создании экстрагентов класса фосфорилсодержащих подандов кислотного характера является диэтиленгликолевая $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ — цепочка [1].

Проведено сравнение свойств ряда фосфорилподандов кислотного типа, различающихся строением концевых групп, при экстракции U(VI), Th(IV), La(III), Nd(III), Ho(III) и Yt(III) из азотнокислых растворов в ДХЭ. Поставлена задача исследовать экстракционные и комплексообразующие свойства фосфорилподандов по отношению к f -элементам. Для анализа зависимости эффективности и селективности 2, 6–10 от их строения были сопоставлены коэффициенты распределения f -элементов при экстракции из растворов 0,04 моль/л HNO_3 . Как видно из рис. 4, а, б, в указанных условиях все исследованные 2, 6–10 являются эффективными экстрагентами для разделения $4f$ - и $5f$ -элементов. При этом в зависимости от D_{Th} исследованные поданды разделяются на две группы, в которых упомянутые величины различаются примерно в 10 раз. К первой группе ($D_U = 40$ –50, $D_{Th} = 10$ –40, рис. 4, а) относятся соединения, в которых суммарное число углеродных атомов в заместителях при атомах фосфора и в арильных кольцах находится в интервале от 4 до 8, а во второй ($D_U = 80$ –160, $D_{Th} = 440$ –450, рис. 4, б) — от 12 до 16 [2]. Можно полагать, что основной причиной различия в эффективности экстракции двух групп подандов в отношении актинидов является различие их гидрофильно-липофильных свойств, приводящее к более высокой агрегации комплексов и подандов второй группы по сравнению с первой. Низкая эффективность экстракции лантанидов 2, 6–10, скорее всего, определяется другим составом экстрагируемых комплексов лантанидов.

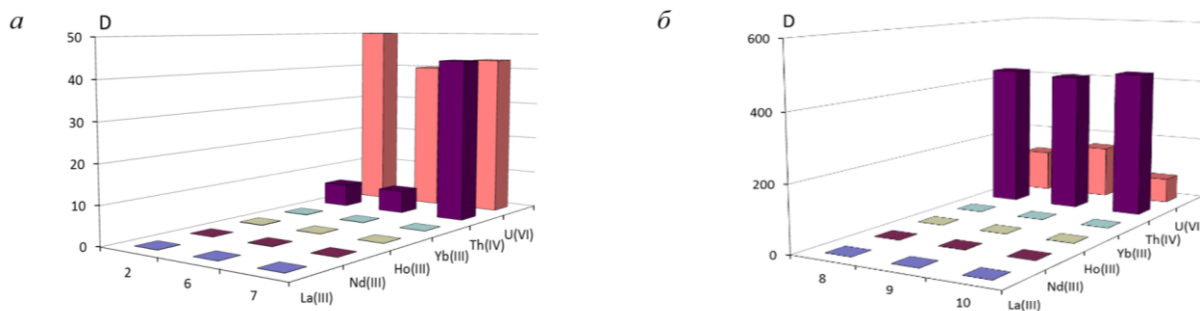


Рис. 4. Сравнение коэффициентов распределения La(III), Nd(III), Ho(III), Yb(III), Th(IV) и U(VI) при экстракции 1 ммоль/л растворами 2, 6 и 7 (а) и 8–10 (б) в ДХЭ из 0,04 ммоль/л HNO_3

Таким образом, при исследовании экстракционных свойств 2, 6–10, различающихся природой заместителя при атоме фосфора и в арильном фрагменте, установлено, что природа заместителей практически не влияет на эффективность экстракции U(VI). В слабокислых растворах степень его извлечения 2, 6–10 составляет 98–99 %. В отличие от U(VI), экстракция Th(IV) чувствительна к суммарному количеству углеродных атомов в заместителях при фосфоре и в бензольном ядре. Количественное извлечение Th(IV) достигается при экстракции 8–10 (12–16 углеродных атомов в заместителях). Так как все поданды в слабокислой области практически не экстрагируют лантаниды, то 2, 6–10 могут быть использованы для извлечения U(VI), а 7–10 — для извлечения Th(IV) в присутствии лантанидов. Реагенты 7–10 также могут быть использованы для группового разделения трехвалентных лантанидов (La, Nd, Ho, Yb) и U(VI), Th(IV).

Было проведено исследование комплексообразования фосфорилподанда с ураном(VI), торием(IV) и неодимом(III). Согласно данным элементного анализа и ИК-спектроскопии установлено, что экстрагируемое соединение уранила представляет собой нормальную внутрикомплексную соль двухосновной кислоты — $\text{UO}_2(\text{b})$, где б — двузарядный анион кислоты-лиганда H_2b с хелатной координацией обеих групп POO^-

к одному катиону. Экстрагируемый комплекс тория также представляет собой нормальную внутрикомплексную соль состава $\text{Th}(6)_2$, в которой два двухзарядных аниона кислоты-лиганда координированы всеми четырьмя POO^- группами к катиону $\text{Th}(\text{IV})$. В случае взаимодействия неодима(III) с фосфорилподандами образуются комплексы смешанного состава в виде равновесных нейтральных солей типа $[\text{Nd}(6)(\text{NO}_3)]^0$, $[\text{Nd}(6)_2(\text{NO}_3)]^0$ и контактных ионных пар $[\text{Nd}(6)]^+(\text{NO}_3)^-$, $[\text{Nd}(6)_2]^+(\text{NO}_3)^-$ и т. п. При увеличении концентрации азотной кислоты доля нейтральных, хорошо экстрагирующихся комплексов должна возрастать и коэффициент распределения с ростом концентрации азотной кислоты должен плавно увеличиваться, что наблюдается в эксперименте [2, 3].

Исследована бинарная экстракция *f*-элементов кислотными фосфорилподандами и четвертичными аммониевыми основаниями из растворов вскрытия эвдиалита. При использовании бинарного экстрагента (ионной пары) $(\text{R}_4\text{N})_2\text{B}$ в 1,2-дихлорэтано уран(VI), торий(IV), цирконий(IV), гафний(IV), скандий(III) и титан(III) извлекаются из раствора вскрытия эвдиалитового концентрата количественно, при этом редкоземельные элементы концентрируются в рафинате. Полученные результаты могут стать основой новой промышленной технологии кондиционирования отходов при производстве редких и редкоземельных металлов из природного и техногенного сырья [4].

Список источников

1. Сафиулина А. М., Матвеева А. Г., Иванец Д. В., Кудрявцев Е. М., Григорьев М. С., Баулин В. Е., Цивадзе А. Ю. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2015. № 1. С. 161–168.
2. Сафиулина А. М., Матвеева А. Г., Иванец Д. В., Кудрявцев Е. М., Баулин В. Е., Цивадзе А. Ю. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2015. № 1. С. 169–175.
3. Сафиулина А. М., Иванец Д. В., Кудрявцев Е. М., Баулин Д. В., Баулин В. Е., Цивадзе А. Ю. // Журн. неорг. хим. 2018. Т. 63, № 12. С. 1659–1664.
4. Safiulina A. M., Lizunov A. V., Semenov A. A., Baulin D. V., Baulin V. E., Tsivadze A. Yu., Aksenov S. M., Tananaev I. G. // Minerals. 2022. 12 (11). doi:10.3390/min12111469

References

1. Safiulina A. M., Matveeva A. G., Ivanets D. V., Kudryavtsev E. M., Grigor'ev M. S., Baulin V. E., Tsivadze A. Yu. Phosphoryl-containing acidic podands as extractants for recovery of *f*-elements: 1. Synthesis and comparison of podands different in polyether chain length and structure. *Russ. Chem. Bull.*, 2015, vol. 64, pp. 161–168. DOI: 10.1007/s11172-015-0837-2
2. Safiulina A. M., Matveeva A. G., Ivanets D. V., Kudryavtsev E. M., Baulin V. E., Tsivadze A. Yu. Phosphoryl-containing acidic podands as extractants for recovery of *f*-elements: 2. Synthesis and comparison of podands different in terminal group structure. *Russ. Chem. Bull.*, 2015, vol. 64, pp. 169–175. doi:10.1007/s11172-015-0838-1
3. Safiulina A. M., Ivanets D. V., Kudryavtsev E. M., Baulin D. V., Baulin V. E., Tsivadze A. Y. Extraction of *f*-Elements by Binary Extractants Based on 1,5-Bis[o-(dioxophosphoryl)phenoxy]-3-Oxapentane Derivatives and Trioctylamine. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2018, vol. 63, pp. 1679–1683. doi:https://doi.org/10.1134/S0036023618120185
4. Safiulina A. M., Lizunov A. V., Semenov A. A., Baulin D. V., Baulin V. E., Tsivadze A. Yu., Aksenov S. M., Tananaev I. G. *Minerals*, 2022, 12 (11). doi:10.3390/min12111469

Информация об авторах

А. М. Сафиулина — кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник, amsafiulina@bochvar.ru;
В. Е. Баулин — доктор химических наук, заведующий лабораторией фосфорорганических соединений, mager1988@gmail.com;
С. М. Аксенов — кандидат химических наук, заведующий лабораторией арктической минералогии и материаловедения, s.aksenov@ksc.ru;
А. Ю. Цивадзе — академик РАН, доктор химических наук, научный руководитель, tsiv@phyche.ac.ru;
И. Г. Тананаев — член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор, заместитель генерального директора по научной работе Кольского научного центра РАН, i.tananaev@ksc.ru.

Information about the authors

A. M. Safiulina — PhD (Chemistry), Senior Researcher, amsafiulina@bochvar.ru;
V. E. Baulin — Doctor of Chemical Science, Head of laboratory of organophosphorus compounds, mager1988@gmail.com;
S. M. Aksenov — PhD (Chemistry), Head of Laboratory of Arctic Mineralogy and Material Sciences, s.aksenov@ksc.ru;
A. Y. Tsivadze — Academician of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Chemical Sciences, Scientific Director of the Institute, tsiv@phyche.ac.ru;
I. G. Tananaev — Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Chemical Science, Professor, Deputy Director for Research of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Science, i.tananaev@ksc.ru.

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 546.831, 544.023.57
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.044

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОРОШКОВ ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АДсорбЦИИ АЗОТА

**Анастасия Дмитриевна Селезнева¹, Ильдар Фаритович Кашафдинов²,
Максим Владимирович Царев³, Дмитрий Геннадьевич Иванов⁴, Петр Леонидович Киселев⁵**
^{1–5}Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, Саров, Россия
Автор, ответственный за переписку: Максим Владимирович Царев, tsarev@dep19.vniief.ru

Аннотация

Работа посвящена определению удельной поверхности мелкодисперсных порошков циркония разных производителей методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием современного аналитического оборудования. Исследовались натриетермические порошки циркония двух разных производств, а также крупный порошок электролитического циркония после его измельчения по гидридной технологии. В результате получены значения величин удельной поверхности исследованных порошков циркония по методу БЭТ, а также отмечены особенности проведения таких измерений на анализаторе «Сорбтометр-М002» применительно к указанным материалам.

Ключевые слова:

порошок циркония, удельная поверхность, адсорбционный метод, изотерма адсорбции

Для цитирования:

Определение удельной поверхности порошков циркония методом низкотемпературной адсорбции азота / А. Д. Селезнева [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 233–237. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.044

Original article

DETERMINATION OF THE SPECIFIC SURFACE OF FINE-DISPERSED ZIRCONIUM POWDERS BY LOW-TEMPERATURE NITROGEN ADSORPTION METHOD

Anastasiya D. Selezneva¹, Ildar F. Kashafdinov², Maxim V. Tsarev³, Dmitry G. Ivanov⁴, Petr L. Kiselev⁵
^{1–5}FSUE “RFNC – VNIIEF”, Sarov, Russia
Corresponding author: Maxim V. Tsarev, tsarev@dep19.vniief.ru

Abstract

The work is devoted to determination of the specific surface of fine-dispersed zirconium powders of different producers by low-temperature nitrogen adsorption method using modern analytical equipment. Sodium-reduced zirconium powders of two different productions, as well as coarse electrolytic zirconium powder after its grinding by hydride technology, were researched in the present work. Consequently the values of the specific surface of the studied zirconium powders by the BET method were obtained, and features of such measurements by “Sorbtoometr-M002” evaluator for the specified materials were noted.

Keywords:

zirconium powder, specific surface, adsorption method, adsorption isotherm

For citation:

Determination of the specific surface of fine-dispersed zirconium powders by low-temperature nitrogen adsorption method / A. D. Selezneva [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 233–237. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.044

Введение

Мелкодисперсные порошки циркония находят широкое применение во многих областях промышленности благодаря высоким энергетическим и кинетическим параметрам горения. Наряду со степенью дисперсности и химическим составом важной характеристикой данных порошков также является величина удельной поверхности.

Целью настоящей работы являлось определение величины удельной поверхности порошков циркония методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием современного аналитического оборудования.

Экспериментальная часть

На основе проведенного литературного обзора и сравнительного анализа доступных методов определения удельной поверхности [1–3], для экспериментальной отработки был выбран метод БЭТ. Данный

метод связывает адсорбцию (a) вещества на поверхности с давлением пара (p) вещества над поверхностью и описывает полимолекулярную адсорбцию в интервале давлений от $p = 0$ до давления насыщенного пара адсорбируемого вещества p_0 . Когда давление достигает p_0 , начинается конденсация вещества на поверхности с образованием объёмной фазы.

В настоящей работе объектами исследования являлись различные партии и загрузки порошков циркония, полученные на разных предприятиях-изготовителях.

Образцом № 1 являлся мелкодисперсный порошок натриетермического циркония, изготовленный на предприятии № 1. Образцом № 2 являлся мелкодисперсный порошок циркония, полученный из крупнодисперсного электролитического порошка, изготовленного на предприятии № 2, после его измельчения по гидридной технологии с последующим просеиванием через сито в 40 мкм. Образцами № 3–10 являлись мелкодисперсные порошки натриетермического циркония различных партий и загрузок, изготовленные на предприятии № 3.

Удельную поверхность порошков циркония определяли при помощи анализатора «Сорбтометр-М002» (разработанного специалистами Института катализа им. Н. И. Борескова СО РАН и серийно изготавливаемого ЗАО «Катакон», город Новосибирск). Исследования осуществлялись в динамическом режиме с постоянной продувкой системы газом-носителем.

Пробу исследуемого образца загружали в ампулу, которую закрепляли в держателе, и помещали в адсорбер. Через порошок при температуре жидкого азота пропускали стационарный поток смеси газа-носителя (гелия) и газа-адсорбата (азота) в заданном соотношении. Процентное содержание компонентов в газовой смеси, прошедшей через ампулу с пробой образца, регистрировалось детектором, снабжённым блоком управления и термостабилизацией. В качестве детектора использовался датчик теплопроводности. Блок управления и термостабилизации обеспечивал постоянную температуру нити датчика и формировал сигнал, пропорциональный концентрации азота в газовой смеси (рис. 1).

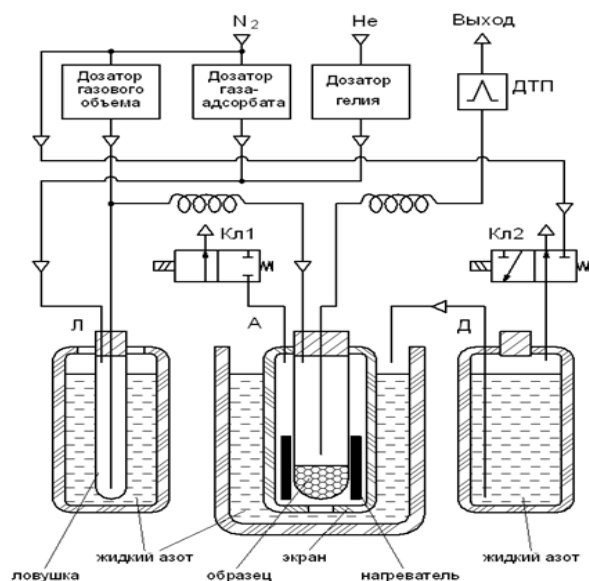


Рис. 1. Технологическая схема анализатора «Сорбтометр-М002»

Сигналы с детектора состава газовой смеси и датчика температуры поступали в устройство управления и обработки сигналов. По результатам измерений объёма газа, сорбируемого на испытуемом образце, управляющая программа рассчитывала значение удельной поверхности образца.

В состоянии поставки порошки циркония находились на воздухе либо в запаянных полиэтиленовых пакетах с водой, в связи с этим в исследуемых материалах присутствовали примесные соединения, концентрирующиеся на поверхности частиц порошков. Данные адсорбированные соединения могли оказывать негативное влияние на точность и воспроизводимость результатов измерений удельной поверхности по методу БЭТ. В связи с этим для очистки поверхности частиц от примесей была проведена предварительная термоподготовка образцов, которая заключалась в прогреве навески порошков при температуре 90 °С в токе газа-адсорбата в течение 1 ч.

Измерение удельной поверхности в анализаторе «Сорботметр-М002» реализовано путём проведения последовательных циклов адсорбции и десорбции образцом газа-адсорбата (азота) в смеси с газом-носителем (гелием). В связи с этим для определения оптимальной температуры десорбции, позволяющей полностью удалить азот, адсорбированный образцом за один цикл, была проведена отдельная серия экспериментов (рис. 2). В ходе этих экспериментов было установлено, что полное удаление адсорбированного газа с поверхности порошка циркония достигается при температуре минус 90 °С.

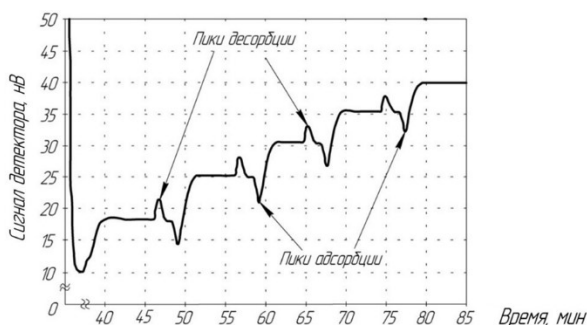


Рис. 2. Типовая диаграмма адсорбции — десорбции азота

Для обоснования правомерности использования моделей метода БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера) для обработки результатов измерений была проведена серия экспериментов по установлению типа изотермы адсорбции — десорбции исследуемых порошков циркония. В результате этих экспериментов на примере образца № 3 была получена полная изотерма адсорбции — десорбции данного материала (рис. 3). Изотерма была получена по отдельным точкам, соответствующим измеренным значениям объёмов газа-адсорбата при различных относительных парциальных давлениях газа в условиях сорбционного равновесия. Измерения проводили в диапазоне парциальных давлений газа-адсорбата в смеси с газом-носителем (P/P_0) от 0 до 1,0.

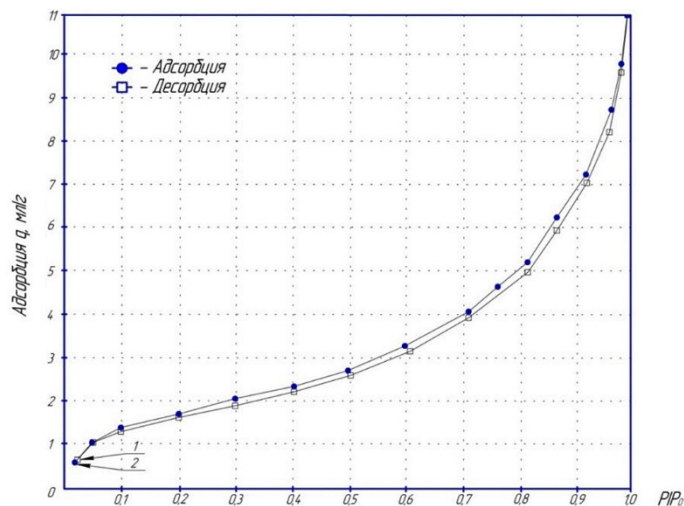


Рис. 3. Полная изотерма адсорбции — десорбции порошка циркония:
1 — изотерма десорбции; 2 — изотерма адсорбции

Исходя из существующих типов изотерм, представленных, например, в работе [4], было установлено, что изотерма адсорбции — десорбции порошка циркония образца № 3 близка к классическому II типу, который присущ непористым или макропористым адсорбентам и представляет собой свободную моно-полислойную адсорбцию. Получение изотермы II типа обусловлено тем, что при малых значениях давлений P/P_0 происходит заполнение мелких пор сорбента газом и по мере увеличения давления в системе заполняются крупные поры. Следовательно, процесс десорбции начинался с крупных пор, а с понижением давления происходит освобождение более мелких.

На рисунке 3 можно увидеть, что полное насыщение адсорбированным газом монослоя поверхности порошка циркония достигалось при относительном давлении $P/P_0 \approx 0,3$. При увеличении давления в системе от 0,3 до 1,0 осуществлялась полислояная адсорбция порошка. Таким образом, можно заключить, что величина адсорбции при любом заданном парциальном давлении газа-адсорбата практически совпадает с величиной десорбции. Это свидетельствует о том, что в данной системе отсутствует петля гистерезиса, следовательно, в структуре частиц порошка нет мезопор [5].

Результаты и обсуждение

После установления типа изотермы адсорбции — десорбции исследуемых материалов и определения оптимальных условий проведения измерений путём проведения последовательных циклов адсорбции и десорбции были получены данные о количествах адсорбированного газа на поверхности образцов и проведена их обработка в соответствии с подходами, принятыми в методе БЭТ.

Для этого зависимости объема газа-адсорбата, сорбируемого на образце, от объема смеси газа-носителя и газа-адсорбата, пропущенного через образец, спрямляли в соответствии с уравнением БЭТ [6]:

$$1/(g(P_0/P) - 1) = (1/(g_m C)) + ((C - 1)/(g_m C)) \cdot P/P_0, \quad (1)$$

где q — масса газа, адсорбированного при относительном давлении P/P_0 ; P — равновесное давление газа; P_0 — давление насыщенного пара газа-адсорбата при температуре жидкого азота; q_m — вес адсорбированного вещества, образующего покрывающий всю поверхность монослой; C — константа БЭТ, относящаяся к энергии адсорбции в первом адсорбированном слое, и, следовательно, ее значение характеризует взаимодействие адсорбент/адсорбат.

Значения удельной поверхности для исследуемых материалов были рассчитаны по уравнению [6]:

$$S_{уд} = q_m N_0 \omega_m, \quad (2)$$

где q_m — вес адсорбированного вещества, образующего покрывающий всю поверхность монослой; N_0 — число Авогадро; ω_m — площадь, занимаемая молекулой адсорбата в монослой.

Суммарная погрешность измерений удельной поверхности исследуемых образцов на анализаторе «Сорбтометр-М002» не превышала 3,4 %.

Для сравнения удельная поверхность по БЭТ для всех исследованных в работе порошков параллельно определялась на анализаторе, работающем в статическом режиме. Термоподготовка образцов перед измерениями на данном приборе заключалась в прогреве навески при температуре 90 °С в течение 1 ч. Суммарная погрешность измерений удельной поверхности на анализаторе, работающем в статическом режиме, не превышала 3,7 %.

Результаты измерений величины удельной поверхности по БЭТ исследованных порошков циркония, полученные на анализаторах, работающих в статическом и динамическом режимах, представлены в таблице.

Результаты измерений удельной поверхности порошков циркония

№ образца	Удельная поверхность $S_{БЭТ}$, м ² /г	
	Динамические измерения	Статические измерения
1	12,71 ± 0,43	11,96 ± 0,47
2	1,39 ± 0,05	1,34 ± 0,11
3	5,72 ± 0,24	5,76 ± 0,31
4	7,69 ± 0,26	11,02 ± 0,41
5	5,98 ± 0,20	7,52 ± 0,28
6	16,52 ± 0,56	19,28 ± 0,71
7	9,84 ± 0,33	11,09 ± 0,14
8	46,14 ± 1,56	48,36 ± 1,07
9	9,14 ± 0,31	10,66 ± 0,20
10	14,26 ± 0,48	15,17 ± 0,67

Из таблицы можно увидеть, что значения удельной поверхности опытных партий порошка циркония, полученные на анализаторе «Сорбтометр-М002», работающем в динамическом режиме, незначительно отличаются от значений, полученных с помощью прибора, работающего в статическом режиме. Различия в полученных результатах обусловлены погрешностью измерений, проводимых на данных приборах.

Заключение

Подобраны оптимальные режимы термоподготовки образцов циркония. Определены значения удельной поверхности исследованных материалов методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием пятиточечного алгоритма обработки результатов измерений.

Полученные результаты величины удельной поверхности образцов циркония незначительно отличаются от значений, определенных с помощью анализатора, работающего в статическом режиме.

Список источников

1. Носенко А. А., Половнева С. И. Методы и устройства для измерения удельной поверхности дисперсных материалов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. Т. 7, № 2. С. 113–121.
2. Вячеславов А. С., Померанцева Е. А. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота: методич. разработка. М.: МГУ, 2006. С. 55.
3. Вячеславов А. С., Ефремова М. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов: методич. разработка. М.: МГУ, 2011. С. 65.
4. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость: пер. с англ. 2-е издание. М.: Мир, 1970. С. 306.
5. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. С. 77–80.
6. Буянова Н. Е., Карнаухов А. П., Алабужев Ю. А. Определение удельной поверхности дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1978. С. 6–7.

References

1. Nosenko A. A., Polovneva S. I. Metody i ustroystva dlya izmereniya udel'noy poverkhnosti dispersnykh materialov [Methods and devices for measuring specific surface of dispersed materials]. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologia* [Proceeding of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology], 2017, vol. 7, no. 2, pp. 113–121. (In Russ.).
2. Vyacheslavov A. S., Pomerantseva E. A. *Izmerenie ploshchadi poverkhnosti i poristosti metodom kapillyarnoi kondensatsii azota* [Instrumentation of the specific surface and porosity by capillary nitrogen condensation method]. Moscow, MGU, 2006, p. 55. (In Russ.).
3. Vyacheslavov A. S., Efremova M. *Opredelenie ploshchadi poverkhnosti i poristosti materialov metodom sorbsii gazov* [Determination of the specific surface and porosity of materials by trapping gases method]. Moscow, MGU, 2011, p. 65. (In Russ.).
4. Greg S., Sing K. *Adsorbtsiya. Udel'naya poverkhnost'. Poristost'* [Adsorption. The specific surface. The porosity]. Moscow, Mir, 1970, p. 306. (In Russ.).
5. Karnaukhov A. P. *Adsorbtsiya. Tekstura dispersnykh i poristykh materialov* [Adsorption. The texture of the dispersed and porous materials]. Novosibirsk, Nauka, 1999, pp. 77–80. (In Russ.).
6. Buyanova N. E., Karnaukhov A. P., Alabuzhev Yu. A. *Opredelenie udel'noi poverkhnosti dispersnykh i poristykh materialov* [Determination of the specific surface of the dispersed and porous materials]. Novosibirsk, Nauka, 1978, pp. 6–7. (In Russ.).

Информация об авторах

А. Д. Селезнева — инженер-исследователь 3-й категории;

И. Ф. Кашафдинов — старший научный сотрудник;

М. В. Царев — кандидат физико-математических наук, начальник научно-исследовательского отдела;

Д. Г. Иванов — начальник научно-исследовательской группы;

П. Л. Киселев — ведущий инженер-исследователь.

Information about the authors

A. D. Selezneva — 3d category research engineer;

I. F. Kashafdinov — senior staff scientist;

M. V. Tsarev — PhD (Physics and Mathematics), head of research department;

D. G. Ivanov — head of research group;

P. L. Kiselev — advanced research engineer.

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 504.064; 47
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.045

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОТРАБОТАННЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

**Юлия Васильевна Соколова¹, Владислав Олегович Кордик², Дмитрий Игоревич Смирнов³,
Мария Евгеньевна Звонарева⁴, Наталья Игоревна Демидова⁵**

^{1–5}Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии, Москва, Россия
Автор, ответственный за переписку: Юлия Васильевна Соколова, YuVaSokolova@rosatom.ru

Аннотация

Определены физико-химические характеристики свежих и отработанных катодных материалов типа LiCoO₂ (LCO), LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_y (NMC), LiMn₂O₄ (LMO), LiFePO₄ (LFP) литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Приведены результаты сравнительного анализа свойств катодных материалов отработанных ЛИА с исходным катодным материалом, используемым при создании разных типов аккумуляторов. Установлено, что частицы катодов отработанных ЛИА вследствие спекания содержат частицы размером до 100 мкм.

Ключевые слова:

отработанные литий-ионные аккумуляторы, катодный материал, литий, кобальт, никель

Благодарности:

статья выполнена по теме единого отраслевого тематического плана (ЕОТП) АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» ЕОТП-492. Тема НИОКР № 313/2741-Д/5338-Д от 05.12.2022.

Для цитирования:

Исследование катодных материалов отработанных литий-ионных аккумуляторов / Ю. В. Соколова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 238–243. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.045

Original article

STUDY OF CATHODE MATERIALS OF WASTE LITHIUM-ION BATTERIES

Yulia V. Sokolova¹, Vladislav O. Kordik², Dmitry I. Smirnov³, Maria E. Zvonareva⁴, Natalia I. Demidova⁵

^{1–5}JSC VNIICHT, Leading Research Institute of Chemical Technology, Moscow, Russia

Corresponding author: Yulia V. Sokolova, YuVaSokolova@rosatom.ru

Abstract

The physicochemical characteristics of fresh and spent cathode material type LiCoO₂ (LCO), LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_y (NMC), LiMn₂O₄ (LMO), LiFePO₄ (LFP) of spent lithium-ion batteries (LIA) have been determined. The results of a comparative analysis of the properties of the cathode materials of spent LIBs with the initial cathode material used in the creation of different types of LIBs are presented. It has been established that the particles of cathodes of spent LIA contain particles up to 100 μm in size due to sintering.

Keywords:

waste lithium-ion batteries, cathode material, lithium, cobalt, nickel

Acknowledgments:

the article was prepared on the topic of the Unified Industry Thematic Plan (UTP) JSC Leading Research Institute of Chemical Technology EOTP-492. Research and development topic No. 313/2741-D/5338-D dated 12.05.2022.

For citation:

Study of cathode materials of waste lithium-ion batteries / Yu. V. Sokolova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 238–243. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.045

Введение

Отработанные ЛИА относятся к отходам 2-го класса опасности [1]. Большая часть этого вида отходов в настоящее время не утилизируется и поступает на захоронение. В составе отработанных ЛИА катодный материал (КМ) по массе составляет ~ 31 % ЛИА, анодный материал ~ 22 %, органические электролиты ~ 15 %, 4–5 % — технический углерод и связующие вещества, металлические медь и алюминий в виде фольги ~ 13 % [2]. По оценкам исследователей, переработка металла может сэкономить до 13 % стоимости ЛИА за кВт-ч. В работе [3] сообщается, что семь основных компонентов (кобальт, литий, медь, графит, никель, алюминий и марганец) составляют > 90 % экономической ценности отработанной литий-ионной батареи: Co (39 %) и Li (16 % в эквиваленте LCE), за которыми следуют Cu (12 %), графит (10 %), Ni (9 %), Al (5 %) и Mn (2 %).

подавляющее большинство исследований и действующих промышленных схем относится к переработке конкретных катодных материалов; анодные материалы практически не перерабатываются [4]. В этом случае, как показано в обзоре по этой тематике [5], достигается значительная экономия затрат за счет упрощения технологической схемы, а также затрат на очистку от меньшего числа растворителей, которые появляются в материале при включении в переработку анодной массы.

Целью данной работы являлось исследование физико-химических характеристик КМ отработанных ЛИА, результаты которого необходимы для выбора способа утилизации этого материала.

Результаты

Методы исследования

Исследование элементного состава КМ проводили с использованием масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой XSeries II (Thermo Fisher Scientific) ICP (далее — метод ICP).

Твердые образцы для определения содержания элементов предварительно растворяли. При анализе КМ навеску вещества, взятую с точностью $\pm 0,0001$ г, растворяли в смеси 3М азотной кислоты и 2 М пероксида водорода при нагревании до 80 °С, раствор переносили в мерную колбу на 50 мл и доводили дистиллированной водой до метки. При анализе ряда образцов КМ использовали спекание навески материала с пиросульфатом натрия при температуре 800 °С. После охлаждения спек растворяли в растворе соляной кислоты с разбавлением 1 : 1 по объему. Нижняя граница определения элементов составляла 10^{-6} %. Ошибка определения не превышала 6 %. Относительное стандартное отклонение метода составляет 15–20 %.

Исследование фазового состава образцов определяли методом рентенофазового анализа (РФА). Съемка дифракционных спектров проводилась на автоматизированном дифрактометре «ДРОН-4.0» на монохроматизированном $\text{CoK}\alpha$ -излучении. Для интерпретации дифракционных спектров использовали пакет программ [6].

Размер частиц определяли на приборе Analizette 22 Micro Tec plus.

Термические свойства КМ изучали с помощью дифференциальной термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДТГ-ДСК) на дериватографе TA Instruments Q600. Скорость нагрева образца равнялась 5 и 10 градусов в минуту.

Микрофотографии получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе Tescan Vega 3SB с использованием микрозондового рентгеновского анализатора Cam Scan MV-2300 с энергодисперсионным детектором Link INCAENERGY 200C.

Для проведения исследований использовали образцы свежих катодных материалов производства китайской компании Gelon (G) и российской организации «Сколково» (S), а также образцы КМ, приготовленные из отработанных ЛИА снятием ножом с поверхности алюминиевой фольги. Следует отметить, что разделение отработанных ЛИА по типам не всегда возможно, так как этикетки часто повреждены или отсутствуют, что приводит к образованию КМ смешанного состава.

Результаты изучения элементного состава КМ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Элементный состав использованных катодных материалов

Катодный материал	Содержание, мас. %							
	Co	Ni	Li	Fe	P	Na	Al	Mn
LCO (G)	64,5	0,006	7,53	0,0001	0,008	0,006	0,002	0,002
NMC (G)	11,3	26,8	7,49	0,0001	0,003	0,012	0,0073	15,5
NMC (S)	13,0	35,5	7,54	0,0001	0,007	0,1	0,0033	11,1
LFP (S)	0,01	0,016	3,29	33,2	18,1	0,023	0,002	0,02
1	3,0	7,4	4,14	0,021	0,19	0,43	0,42	47,7
2	64,9	0,02	6,3	0,021	0,18	0,25	0,046	He опр.
3	84,7	0,0006	9,29	0,02	0,22	0,22	0,36	He опр.
4	14,4	24,3	6,1	0,061	0,03	0,06	3,92	23,4

Данные РФА для свежих КМ указывают на наличие фаз соединений LiCoO_2 (LCO), LiFePO_4 (LFP) и LiNiO_2 (NMC Gelon и NMC Skolkovo). В образцах NMC Gelon и NMC Skolkovo, по данным элементного анализа (см. табл. 1), также в значительных количествах присутствуют Co и Mn.

В этом случае, по-видимому, имеет место твердый раствор в LiNiO_2 аналогичных соединений с Co и Mn, которые имеют один тип кристаллической решетки.

Катодный материал 1 отработанных ЛИА, по данным РФА, состоит из $\text{Li}_{0,65}\text{Mn}_{2,1}\text{O}_4$ (63,5 мас. %) и $\text{Li}_3\text{NiCoMnO}_6$ (36,5 мас. %) (рис. 1, а), то есть содержит две фазы. Исходный КМ обычно состоит из одной фазы, что позволяет сделать вывод о наличии смеси КМ в образце (LMO и NMC). В образцах КМ отработанных ЛИА 2 и 3 присутствует только фаза LiCoO_2 (рис. 1, б). КМ 4, судя по элементному составу (см. табл. 1), относится к составу $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y$ (NMC).

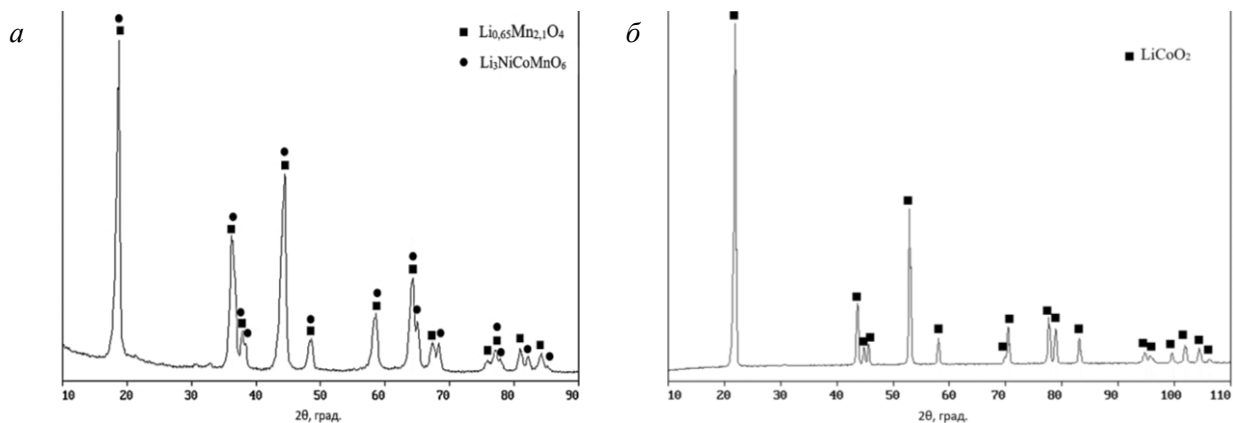


Рис. 1. Дифрактограммы КМ 1 (а) и КМ 2 (б) (аналогичную дифрактограмму имеет КМ 3)

Средний размер частиц КМ по данным гранулометрического анализа представлен в табл. 2, распределение по размерам частиц — на рис. 2. Приведенные данные позволяют заключить, что свежий катодный материал состоит из частиц с размером от 0,3 до 19 мкм; КМ отработанных ЛИА содержат частицы размером до 100 мкм.

Таблица 2

Гранулометрические характеристики размеров частиц катодных материалов

Катодный материал	Размеры частиц, мкм	Средний размер частиц, мкм
LCO (G)	0,5–19	11,07
NMC (G)	0,5–18	11,34
LFP (S)	0,3–3,0	0,99
1	7–100	20,72
2	0,05–100	19,68
3	0,05–100	17,11
4	5–95	14,92

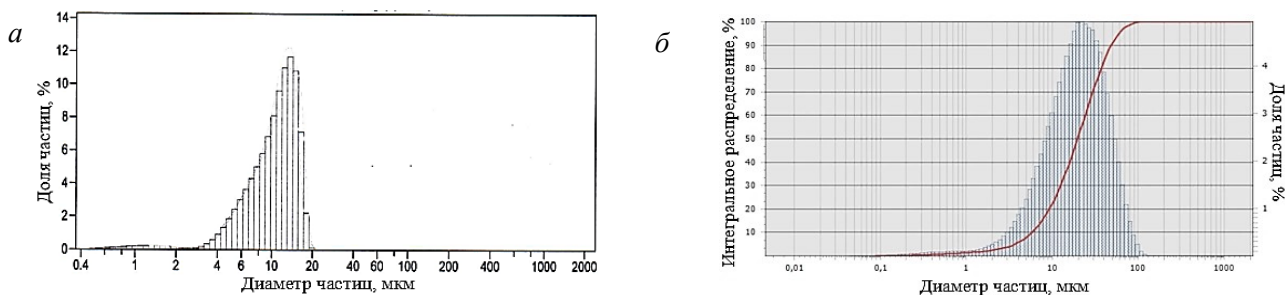


Рис. 2. Гранулометрический состав КМ LCO (G) (а) и КМ 2 (б)

На рисунке 3 приведены СЭМ-изображение и ЭДС-спектры для КМ 1 и 2. Из полученных данных следует, что в составе КМ 1 присутствуют в значительных количествах O, Mn, Ni и Co (литий этим методом

не определяется), графит — до 8 % и более, до 1 % — фосфор, фтор (на других спектрах КМ 1 присутствует до 6 %), натрий, медь, железо, кальций, алюминий. Морфология частиц указывает на наличие значительной доли материала, состоящего из спекшихся частиц (см. рис. 3) размером до 100 мкм.

В составе КМ 2 и 3 преобладают кислород и кобальт, в качестве примесей — углерод (присутствует в виде графита в исходном КМ) и фтор (входит в состав клея, используемого для прикрепления КМ к фольге из алюминия).

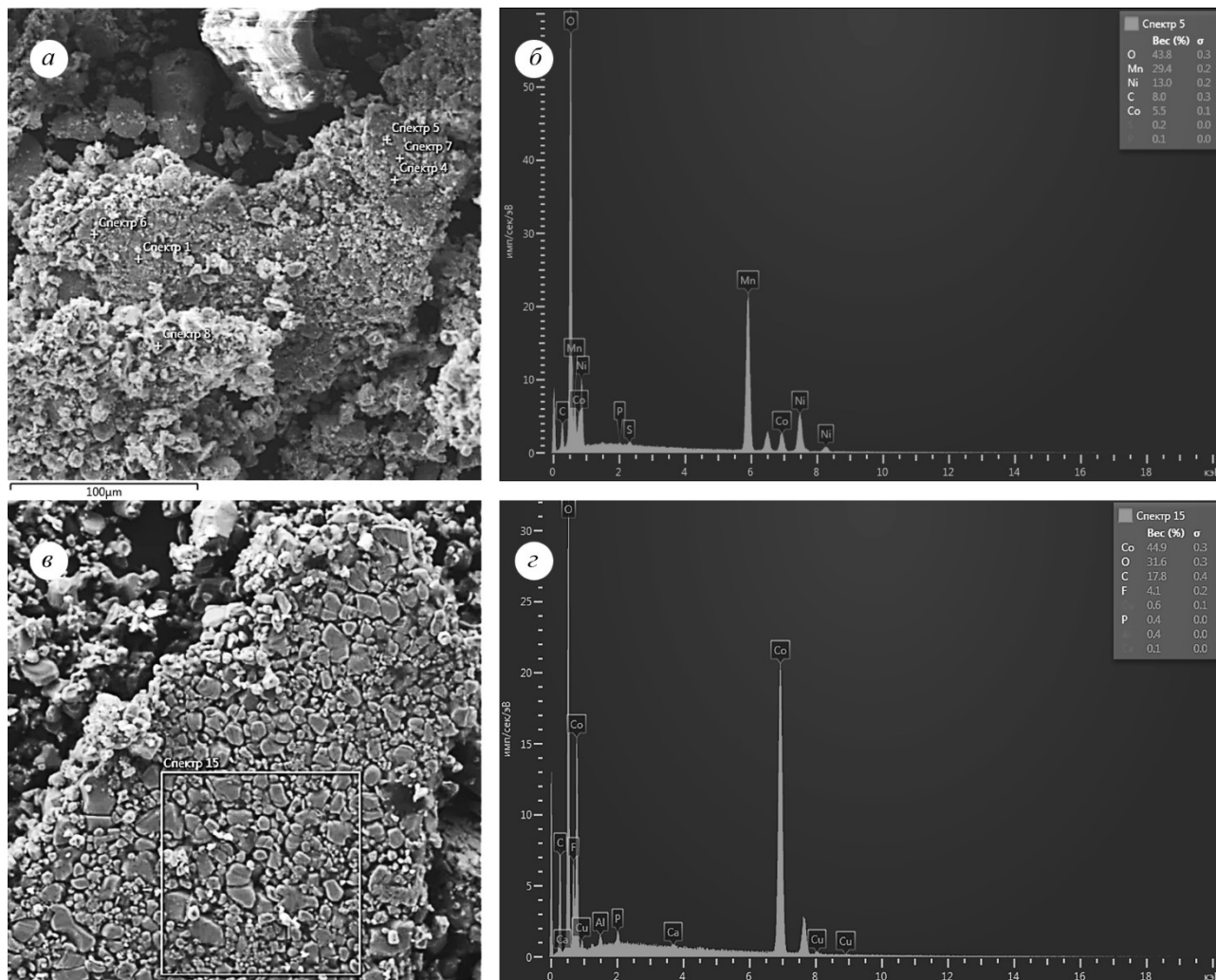


Рис. 3. СЭМ-изображение и ЭДС-спектр КМ 1 (а, б), КМ 2 (в, з)

Согласно данным ТГА, масса катодного материала при нагреве до 900 °С в воздушной атмосфере уменьшается в случае КМ 1 на 5,8 %, для LiCoO₂ — на 5 % (КМ 2) (рис. 4), на 6,3 % (КМ 3), то есть на 5–6 %. На всех дериватограммах присутствуют пики в близких температурных интервалах. При температуре ниже 140 °С присутствуют три экзоэффекта на кривой ДТГ, характерные для процесса испарения растворителей диметилкарбоната ($T_{кип} = 90$ °С), метилэтилкарбоната ($T_{кип} = 109$ °С), 1,3-диоксолана ($T_{кип} = 75$ °С) и 1,2-диметоксиэтана ($T_{кип} = 84$ °С). В температурном интервале от 250 до 350 °С присутствует пик без (или очень малого) теплового эффекта, который, возможно, связан с удалением продуктов деструкции растворителей. Далее в температурном интервале от 350 до 600 °С экзотермические эффекты на кривой ДТГ соответствуют, по-видимому, окислению органических соединений, а также горению графита. Последний эндоэффект у образцов КМ 2 и 3 при 820 °С, возможно, соответствует деструкции фазы кобальтата лития. Количественное удаление примесей достигается при обжиге КМ при температуре ~ 600 °С.

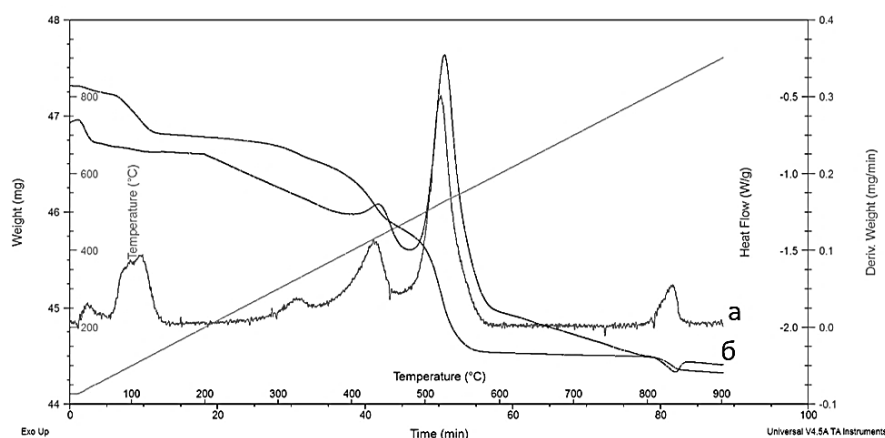


Рис. 4. Данные ДТГ (а) и ДСК (б) образца КМ 2; скорость нагрева образца 10 град/мин

Выводы

Изучены характеристики свежих и отработанных катодных материалов типа LiCoO_2 , LiMn_2O_4 и $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, полученных из отработанных ЛИА.

Установлено, что в составе КМ отработанных ЛИА имеются примеси алюминия(III), фосфора(V), натрия(I), фтора(I), железа(III), меди(II), кальция(II) в количестве менее 1 %, графита до 8 % и более, а также растворители; результаты изучения морфологии материала и его гранулометрического состава указывают на спекание частиц КМ в процессе эксплуатации ЛИА; количественное удаление примесей органических веществ достигается при обжиге КМ при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$.

Список источников

1. Федеральный классификационный каталог отходов. URL: <http://kod-fkko.ru> (дата обращения: 29.12.2022).
2. Zeng X., Li J., Singh N. Recycling of Spent Lithium-Ion Battery: A Critical Review // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2014. V. 44. P. 1129–1165.
3. Xiao J., Li J., Xu Z. Recycling metals from lithium ion battery by mechanical separation and vacuum metallurgy // *J. Hazard. Mater.* 2017. V. 338. P. 124–131.
4. Jinqiu Xua, H. R. Thomas, Rob W. Francis, Ken R. Lumb, Jingwei Wang, Bo Liang. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. *J. of Power Sources*. 2008. V. 177. P. 512–527.
5. Velázquez O., Valio J., Santasalo-Aarnio A., Reuter M., Serna R. A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective // *Batteries*. 2019. V. 5, № 4. P. 68.
6. Шелехов Е. В., Свиридова Т. А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 2000. № 8. С. 16–19.

References

1. *Federal'nyj klassifikacionnyj katalog othodov* [Federal waste classification catalog]. (In Russ.). Available at: <http://kod-fkko.ru> (accessed 29.12.2022).
2. Zeng X., Li J., Singh N. Recycling of Spent Lithium-Ion Battery: A Critical Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2014, vol. 44, pp. 1129–1165.
3. Xiao J., Li J., Xu Z. Recycling metals from lithium ion battery by mechanical separation and vacuum metallurgy. *J. Hazard. Mater.*, 2017, vol. 338, pp. 124–131.
4. Jinqiu Xua, H. R. Thomas, Rob W. Francis, Ken R. Lumb, Jingwei Wang, Bo Liang. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. *J. of Power Sources*, 2008, vol. 177, pp. 512–527.
5. Velázquez O., Valio J., Santasalo-Aarnio A., Reuter M., Serna R. A Critical Review of Lithium-Ion Battery Recycling Processes from a Circular Economy Perspective. *Batteries*, 2019, vol. 5, no. 4, p. 68.
6. Shelekhov E. V., Sviridova T. A. Programmy dlya rentgenovskogo analiza polikristallov [Programs for X-ray analysis of polycrystals]. *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov* [Metallogology and heat treatment of metals], 2000, no. 8, pp. 16–19. (In Russ.).

Информация об авторах

Ю. В. Соколова — доктор технических наук, научный руководитель, YuVaSokolova@rosatom.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1702-9697>;

В. О. Кордик — магистрант 1-го года обучения, стажёр-исследователь, VOKordik@rosatom.ru;

Д. И. Смирнов — кандидат технических наук, заведующий лабораторией переработки техногенного сырья, DmIgSmirnov@rosatom.ru;

М. Е. Звонарева — ведущий инженер, MEZvonaeva@rosatom.ru;

Н. И. Демидова — ведущий инженер, NaIDemidova@rosatom.ru.

Information about the authors

Yu. V. Sokolova — Dr. Sc. (Technology), scientific supervisor, YuVaSokolova@rosatom.ru, <http://orcid.org/0000-0003-1702-9697>;

V. O. Kordik — first-year Master's Student, research assistant, VOKordik@rosatom.ru;

D. I. Smirnov — PhD (Technology), Head of the Laboratory of Processing Technogenic Raw Materials, DmIgSmirnov@rosatom.ru;

M. E. Zvonareva — Leading Engineer, MEZvonareva@rosatom.ru;

N. I. Demidova — Leading Engineer, NaIDemidova@rosatom.ru.

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 546.62; 546.831.4; 546.05
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.046

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ В ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА КРЕМНИЯ

**Андрей Викторович Суздальцев¹, Тимофей Анатольевич Гевел²,
Юлия Александровна Парасотченко³, Ольга Борисовна Павленко⁴, Сергей Иванович Жук⁵,
Наталья Максимовна Леонова⁶, Анастасия Максимовна Леонова⁷, Леонид Вениаминович Горшков⁸**
^{1–8}Уральский федеральный университет имени Первого Президента России Б. Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия
Автор, ответственный за переписку: Андрей Викторович Суздальцев, a.v.suzdaltsev@urfu.ru

Аннотация

Выполнен краткий сравнительный анализ существующих способов электролитического получения кремния. Отмечены преимущества и недостатки используемых электролитов на основе расплавленных солей и органических растворителей. Показано, что наибольшее внимание уделено принципиальной возможности электролитического получения кремния преимущественно из расплавов KCl — KF с добавками K₂SiF₆ и SiO₂, а также из расплавов CaCl₂ — CaO с добавками SiO₂ и CaSiO₃. Приведены результаты электроосаждения из малофторидных систем на основе хлоридов с добавкой K₂SiF₆ и перечислены задачи для дальнейшего практически ориентированного развития электрохимии кремния.

Ключевые слова:

кремний, электроосаждение, расплавленные соли

Благодарности:

работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2022-011 от 14 января 2022 г. (тема FEUZ-2020-0037).

Для цитирования:

Современное состояние и направления развития в области электролитического производства кремния / А. В. Суздальцев [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 244–248. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.046

Original article

CURRENT STATUS AND RECENT TRENDS IN THE ELECTROLYTIC PRODUCTION OF SILICON

**Andrey V. Suzdaltsev¹, Timofey A. Gevel², Yulia A. Parasotchenko³, Olga B. Pavlenko⁴,
Sergey I. Zhuk⁵, Natalia M. Leonova⁶, Anastasia M. Leonova⁷, Leonid V. Gorshkov⁸**
^{1–8}Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia
Corresponding author: Andrey V. Suzdaltsev, a.v.suzdaltsev@urfu.ru

Abstract

A brief comparative analysis of the existing methods of electrolytic production of silicon is made. The advantages and disadvantages of the electrolytes used based on molten salts and organic solvents are noted. It is shown that the greatest attention is paid to the principal possibility of electrolytic production of silicon mainly from KCl — KF melts with K₂SiF₆ and SiO₂ additives, as well as from CaCl₂ — CaO melts with SiO₂ and CaSiO₃ additives. The results of electrodeposition from low fluoride systems based on chlorides with the addition of K₂SiF₆ are presented, and tasks for the further practically oriented development of silicon electrochemistry are listed.

Keywords:

silicon, electrodeposition, molten salts

Acknowledgments:

work was performed under the agreement No 075-03-2022-011 dated by 14.01.2022 (topic FEUZ-2020-0037).

For citation:

Current status and recent trends in the electrolytic production of silicon / A. V. Suzdaltsev [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 244–248. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.046

Введение

Наряду с микроэлектроникой, кремний и материалы на его основе находят все большее применение для устройств преобразования и накопления энергии, при этом полноценное использование свойств кремния для этих целей ограничено морфологией используемого кремния. Так, степень преобразования солнечной энергии не превышает 20 % [1], а циклируемость литий-ионных источников тока с кремниевыми анодами ограничена деградацией микрокристаллического кремния и его контакта с токоподводом [2]. Для улучшения характеристик вышеуказанных устройств требуются микроразмерные пленки кремния

с контролируемым содержанием микропримесей, а также упорядоченные микро- и наноразмерные осадки. Благодаря относительно низким температурам, простоте исполнения и доступности реагентов, перспективными для получения кремния необходимой морфологии признаны электролитические способы [3–15]. На сегодня уже показана принципиальная возможность электроосаждения кремния в виде нано-, микроразмерных и субмикронных сплошных пленок, дендритов, волокон, игл и трубок из галогенидных и органических электролитов. Однако, несмотря на большой объем полученных экспериментальных и теоретических данных, разработки пока не вышли за рамки лабораторных испытаний.

В настоящей работе приведены представительные результаты электроосаждения кремния, выполнен краткий сравнительный анализ существующих способов электролитического получения кремния и обсуждены задачи для дальнейшего развития его электрохимии.

Результаты

Активное изучение возможности электроосаждения высокочистого кремния было начато в 1970-1980-х гг. вследствие развития микроэлектроники и солнечной энергетики [3]. К настоящему времени исследованиями показана принципиальная возможность электролитического получения осадков кремния: сплошных покрытий толщиной до 1 мм, субмикронных пленок (0.5–1 мкм), микроразмерных дендритов, нано- и микроразмерных волокон, трубок и игл [3–15]. В таблице приведен сравнительный анализ электролитов для получения кремния.

Сравнительный анализ электролитов для получения кремния

Электролиты	Параметры электролиза*	Преимущества	Недостатки	Ссылки
Фторидные: смеси KF, NaF, LiF, BaF ₂ , CaF ₂ и др. с добавками K ₂ SiF ₆ , SiO ₂	$t = 550-1500$, $i_k = 0,05-1$	+ Растворимость SiO ₂ + Скорость электроосаждения + Доступность реагентов + Устойчивость ионов кремния	– Повышенная агрессивность – Отделение остатков электролита	[3–5]
Хлоридно-фторидные смеси: KF — KCl, NaCl — KCl — NaF и др. с добавками K ₂ SiF ₆ , SiO ₂ , SiCl ₄	$t = 700-750$, $i_k = 0,05-0,2$	+ Скорость электроосаждения + Доступность реагентов + Устойчивость ионов кремния	– Повышенная агрессивность	[6–8]
Иодидно-фторидно-хлоридные: KI — KF — KCl, NaI — KI с добавкой K ₂ SiF ₆	$t = 700-750$, $i_k = 0,05-0,2$	+ Скорость электроосаждения + Доступность реагентов + Устойчивость ионов кремния	– Повышенная агрессивность	[9, 10]
Хлоридно-оксидные: CaCl ₂ — CaO и CaCl ₂ — NaCl — CaO с добавками SiO ₂ , CaSiO ₃	$t = 800-850$, $i_k = 0,01-0,05$	+ Доступность реагентов + Низкая агрессивность и высокая чистота осадка –/+ Устойчивость ионов кремния — ?	– Скорость синтеза кремния – Повышенное содержание кислорода в электролите и осадке	[11]
Ионные жидкости и органические электролиты с добавкой SiCl ₄	$t = 25-80$, $i_k = 0,0001-0,005$	+ Возможность получения наноразмерных осадков	– Устойчивость электролита – Высокая стоимость реагентов – Низкая скорость электроосаждения	[11, 12]
Хлоридные: смеси KCl, CsCl, LiCl с добавками K ₂ SiF ₆ , SiO ₂ , SiCl ₄	$t = 350-790$, $i_k = 0,05-0,4$	+ Доступность реагентов + Низкая агрессивность и высокая чистота осадка	– Устойчивость ионов кремния	[13–15]

* t — температура, С; i_k — катодная плотность тока, А/см².

Благодаря относительно высокой растворимости оксидов, привлекательными электролитами для получения кремния из SiO₂ являются фторидные смеси [3–5], однако отделение большинства фторидов от катодного осадка затруднительно. Вследствие этого фторидные электролиты преимущественно подходят для электролитического получения сплошных осадков кремния. Также высокая агрессивность фторидных электролитов ограничивает диапазон материалов реакторов, приводит к усложнению конструкции реактора и загрязнению кремния продуктами коррозии.

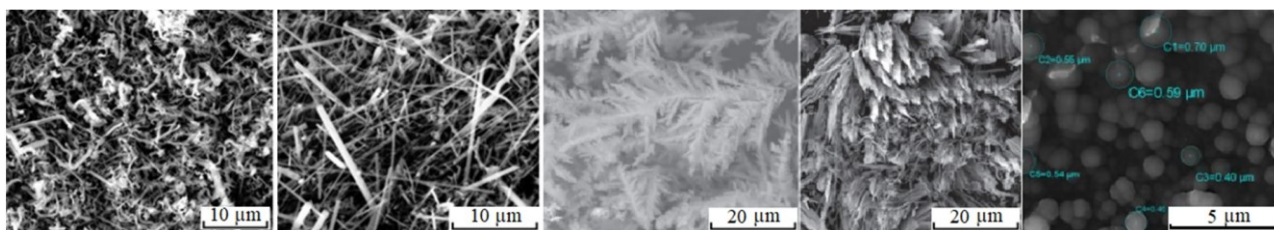
В качестве водорастворимого электролита для получения кремния позиционируется система KCl — KF [6, 7], которая является хорошим растворителем как для K₂SiF₆, так и для SiO₂. Из недостатков способов получения кремния при электролизе данной системы можно отметить относительно высокую

агрессивность KF по отношению к материалам реакторов и необходимость удаления таких примесей, как H₂O и HF из KF, при подготовке электролита. Все эти факторы могут приводить к нестабильности состава расплава и появлению примесей в получаемом кремнии. Для устранения этих недостатков ведется поиск альтернативных электролитов. В частности, это касается расплавов на основе иодидов [9, 10], использование которых предполагает отсутствие следов влаги в реакторе и повышенные требования к подготовке электролитов и аппаратурному оформлению.

Активно исследуемыми являются расплавленные электролиты на основе CaCl₂ — CaO, в которых в качестве источника кремния используют SiO₂ [11]. Преимуществами электролитов являются высокая растворимость CaCl₂ в воде и меньшая в сравнении со фторидами агрессивность по отношению к материалам реактора. Недостатками электролитов являются относительно высокая температура, нестабильность состава электроактивных ионов в электролите, а также присутствие в нем оксидов, что приведет к неизбежному появлению кислорода в объеме осадка кремния.

Относительно новым и перспективным направлением можно считать электроосаждение кремния из ионных жидкостей и органических электролитов [11, 12]. К достоинствам можно отнести низкую температуру электролиза (от 20 °С), однако такие способы характеризуются высокой стоимостью и токсичностью реагентов, повышенными требованиями к используемым реагентам и конструкционным материалам. К настоящему времени данные методы были преимущественно использованы для получения тонких пленок кремния.

Нами была проведена серия экспериментов по электроосаждению кремния из систем на основе смесей KCl, CsCl, LiCl с добавками K₂SiF₆ и SiO₂ при 350–790 °С [13–15]. Благодаря возможности глубокой очистки хлоридов методом зонной перекристаллизации [16], системы могут быть использованы для получения высокочистого кремния. Их недостатком является меньшая комплексообразующая способность кремния, которая может быть повышена за счет увеличения доли CsCl в расплаве. В результате исследований была показана возможность управляемого синтеза осадков кремния различной морфологии: субмикронные волокна произвольной формы, упорядоченные структуры (нити, трубки), дендриты и сплошные тонкие пленки (рисунок).



Микрофотографии осадков кремния, полученных при электролизе хлоридных систем

Анализ имеющихся работ по тематике проекта указывает на то, что основная их цель заключалась в демонстрации принципиальной возможности получения кремния той или иной структуры по результатам единичных электролизных испытаний, в то время как вопросам воспроизводимости морфологии осадков кремния внимание практически не уделялось. Причиной этого является отсутствие систематических подходов к изучению электроосаждения кремния, включающих определение характера изменения концентрации кремнийсодержащих электроактивных ионов в расплаве наряду с изучением закономерностей электроосаждения кремния.

Вследствие этого, в зависимости от состава электролита содержания кремнийсодержащих электроактивных ионов, температуры электролита и условий электролиза разными авторами сообщается о протекании электроосаждения кремния в одну, две и более электродных стадий, скорость которых может определяться диффузией или разрядом кремнийсодержащих электроактивных ионов, химическими реакциями в электролите и фазообразованием.

Выводы

Выполнен краткий сравнительный анализ существующих способов электролитического получения кремния. Отмечены преимущества и недостатки используемых электролитов на основе расплавленных солей и органических растворителей. Показано, что наибольшее внимание уделено принципиальной возможности электролитического получения кремния преимущественно из расплавов KCl — KF с добавками

K_2SiF_6 и SiO_2 , а также из расплавов $CaCl_2$ — CaO с добавками SiO_2 и $CaSiO_3$. Приведены результаты электроосаждения из систем на основе хлоридов с добавкой K_2SiF_6 и перечислены задачи для дальнейшего практически ориентированного развития электрохимии кремния.

Список источников

1. Kosov A. V., Semerikova O. L., Vakarin S. V., Grishenkova O. V., Trofimov A. A., Leonova A. M., Leonova N. M., Zaikov Yu. P. Effect of electrochemical treatment of silicon surface in K_2WO_4 — Na_2WO_4 — WO_3 melt on its photovoltaic response // *J. Electrochem. Soc.* 2021. V. 168 (12). 126503.
2. Gevel T., Zhuk S., Leonova N., Leonova A., Trofimov A., Suzdaltsev A., Zaikov Yu. Electrochemical synthesis of nano-sized silicon from KCl — K_2SiF_6 melts for powerful lithium-ion batteries // *Applied Sciences* 2021. V. 11. 10927.
3. Cohen U. Some prospective applications of silicon electrodeposition from molten fluorides to solar cell fabrication // *J. Electronic Materials*. 1977. V. 6. P. 607–643.
4. Bieber A. L., Massot L., Gibilaro M., Cassayre L., Chamelot P., Taxil P. Fluoroacidity evaluation in molten salts // *Electrochim. Acta*. 2011. V. 56. P. 5022–5027.
5. Boen R., Bouteillon J. The electrodeposition of silicon in fluoride melts // *J. Appl. Electrochem.* 1983. V. 13. P. 277–288.
6. Yasuda K., Kato T., Norikawa Yu., Nohira T. Silicon electrodeposition in a water-soluble KF — KCl molten salt: Properties of Si films on graphite substrates // *J. Electrochem. Soc.* 2021. V. 168. P. 112502.
7. Zhuk S. I., Isakov A. V., Apisarov A. P., Grishenkova O. V., Isaev V. A., Vovkotrub E. G., Zaikov Yu. P. Electrodeposition of continuous silicon coatings from the KF — KCl — K_2SiF_6 melts // *J. Electrochem. Soc.* 2017. V. 164 (8). P. H5135.
8. Кузнецова С. В., Долматов В. С., Кузнецов С. А. Вольтамперометрическое исследование электровосстановления комплексов кремния в хлоридно-фторидном расплаве // *Электрохимия*. 2009. Т. 45. С. 797–803.
9. Laptev M. V., Isakov A. V., Grishenkova O. V., Vorob'ev A. S., Khudorozhkova A. O., Akashev L. A., Zaikov Yu. P. Electrodeposition of thin silicon films from the KF — KCl — KI — K_2SiF_6 melt // *J. Electrochem. Soc.* 2020. V. 167 (4). P. 042506.
10. Abdurakhimova R. K., Laptev M. V., Leonova N. M., Leonova A. M., Schmygalev A. S., Suzdaltsev A. V. Electroreduction of silicon from the NaI — KI — K_2SiF_6 melt for lithium-ion power sources // *Chimica Techno Acta*. 2022. V. 9 (4). P. 20229424.
11. Juzeliunas E., Fray D. J. Silicon electrochemistry in molten salts // *Chem. Reviews*. 2020. V. 120. P. 1690–1711.
12. Plugotarenko N. K., Myasoedova T. N., Grigoryev M. N., Mikhailova T. S. Electrochemical deposition of silicon-carbon films: A study on the nucleation and growth mechanism // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. 1754.
13. Павленко О. Б., Устинова Ю. А., Жук С. И., Суздальцев А. В., Зайков Ю. П. Электроосаждение кремния из расплавов на основе легкоплавкой системы $LiCl$ — KCl — $CsCl$ // *Расплавы*. 2022. № 1. С. 49–60.
14. Gevel T., Zhuk S., Suzdaltsev A. V., Zaikov Yu. P. Study into the possibility of silicon electrodeposition from a low-fluoride KCl — K_2SiF_6 melt // *Ionics*. 2022. V. 28. P. 3537–3545.
15. Гевел Т. А., Жук С. И., Леонова Н. М., Леонова А. М., Суздальцев А. В., Зайков Ю. П. Электроосаждение кремния из расплава KCl — $CsCl$ — K_2SiF_6 // *Расплавы*. 2022. № 4. С. 350–361.
16. Николаев А. Ю., Муллабаев А. Р., Суздальцев А. В., Ковров В. А., Холкина А. С., Шишкин В. Ю., Зайков Ю. П. Очистка хлоридов щелочных металлов методом зонной перекристаллизации для использования в операциях пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива // *Атомная энергия*. 2021. Т. 131 (4). С. 199–205.

References

1. Kosov A. V., Semerikova O. L., Vakarin S. V., Grishenkova O. V., Trofimov A. A., Leonova A. M., Leonova N. M., Zaikov Yu. P. Effect of electrochemical treatment of silicon surface in K_2WO_4 — Na_2WO_4 — WO_3 melt on its photovoltaic response. *J. Electrochem. Soc.*, 2021, vol. 168 (12), 126503.
2. Gevel T., Zhuk S., Leonova N., Leonova A., Trofimov A., Suzdaltsev A., Zaikov Yu. Electrochemical synthesis of nano-sized silicon from KCl — K_2SiF_6 melts for powerful lithium-ion batteries. *Applied Sciences*, 2021, vol. 11, 10927.
3. Cohen U. Some prospective applications of silicon electrodeposition from molten fluorides to solar cell fabrication. *J. Electronic Materials*, 1977, vol. 6, pp. 607–643.
4. Bieber A. L., Massot L., Gibilaro M., Cassayre L., Chamelot P., Taxil P. Fluoroacidity evaluation in molten salts. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, pp. 5022–5027.
5. Boen R., Bouteillon J. The electrodeposition of silicon in fluoride melts. *J. Appl. Electrochem.*, 1983, vol. 13, pp. 277–288.
6. Yasuda K., Kato T., Norikawa Yu., Nohira T. Silicon electrodeposition in a water-soluble KF — KCl molten salt: Properties of Si films on graphite substrates. *J. Electrochem. Soc.*, 2021, vol. 168, pp. 112502.
7. Zhuk S. I., Isakov A. V., Apisarov A. P., Grishenkova O. V., Isaev V. A., Vovkotrub E. G., Zaikov Yu. P. Electrodeposition of continuous silicon coatings from the KF — KCl — K_2SiF_6 melts. *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164 (8), H5135.
8. Kuznetsova S. V., Dolmatov V. S., Kuznetsov S. A. Voltamperometric study of electroreduction of silicon complexes in a chloride–fluoride melt. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry], 2009, vol. 45, pp. 742–748.
9. Laptev M. V., Isakov A. V., Grishenkova O. V., Vorob'ev A. S., Khudorozhkova A. O., Akashev L. A., Zaikov Yu. P. Electrodeposition of thin silicon films from the KF — KCl — KI — K_2SiF_6 melt. *J. Electrochem. Soc.*, 2020, vol. 167 (4), 042506.
10. Abdurakhimova R. K., Laptev M. V., Leonova N. M., Leonova A. M., Schmygalev A. S., Suzdaltsev A. V. Electroreduction of silicon from the NaI — KI — K_2SiF_6 melt for lithium-ion power sources. *Chimica Techno Acta*, 2022, vol. 9 (4), 20229424.
11. Juzeliunas E., Fray D. J. Silicon electrochemistry in molten salts. *Chem. Reviews*, 2020, vol. 120, pp. 1690–1711.
12. Plugotarenko N. K., Myasoedova T. N., Grigoryev M. N., Mikhailova T. S. Electrochemical deposition of silicon-carbon films: A study on the nucleation and growth mechanism. *Nanomaterials*, 2019, vol. 9, 1754.
13. Pavlenko O. B., Ustinova Yu. A., Zhuk S. I., Suzdaltsev A. V., Zaikov Yu. P. Silicon electrodeposition from low-melting $LiCl$ — KCl — $CsCl$ melts. *Rus. Met. (Metally)*, 2022, vol. 2022 (8), pp. 818–824.

14. Gevel T., Zhuk S., Suzdaltsev A. V., Zaikov Yu. P. Study into the possibility of silicon electrodeposition from a low-fluoride KCl — K₂SiF₆ melt. *Ionics*, 2022, vol. 28, pp. 3537–3545.
15. Gevel T. A., Zhuk S. I., Leonova N. M., Leonova A. M., Suzdaltsev A. V., Zaikov Yu. P. Electrodeposition of silicon from the KCl — CsCl — K₂SiF₆ melt. *Rus. Met. (Metally)*, vol. 2022 (8), pp. 958–964.
16. Nikolaev A. Yu., Mullabaev A. R., Suzdaltsev A. V., Kovrov V. A., Kholkina A. S., Shishkin V. Yu., Zaikov Yu. P. Oчистka khlорidov shchelochnykh metallov metodom zonnoy perekristallizatsii dlya ispol'zovaniya v operatsiyakh pirokhimicheskoy pererabotki otrabotavshogo uglevodorodnogo topliva [Purification of alkali-metal chlorides by zone recrystallization for the use in pyrochemical processing of spent nuclear fuel]. *Atomnaya energiya* [Atomic Energy], 2022, vol. 131 (4), pp. 195–201.

Информация об авторах

А. В. Суздальцев — доктор химических наук, заведующий лабораторией, a.v.suzdaltsev@urfu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3004-7611>;
Т. А. Гевел — аспирант, младший научный сотрудник;
Ю. А. Парасотченко — аспирант, младший научный сотрудник;
О. Б. Павленко — аспирант, младший научный сотрудник;
С. И. Жук — младший научный сотрудник;
Н. М. Леонова — младший научный сотрудник;
А. М. Леонова — младший научный сотрудник;
Л. В. Горшков — студент, лаборант.

Information about the authors

A. V. Suzdaltsev — Dr. Sc. (Chemistry), lab head, a.v.suzdaltsev@urfu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-3004-7611>;
T. A. Gevel — post graduate student, junior researcher;
Yu. A. Parasotchenko — post graduate student, junior researcher;
O. B. Pavlenko — post graduate student, junior researcher;
S. I. Zhuk — junior researcher;
N. M. Leonova — junior researcher;
A. M. Leonova — junior researcher;
L. V. Gorshkov — student, laboratory assistant.

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 832.785 + 661.874 + 661.848
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.047

ТЕХНОЛОГИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ И КАДМИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ НИКЕЛЬ-КАДМИЕВОЙ ЭЛЕКТРОДНОЙ МАССЫ ЩЕЛОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

**Борис Владиленович Уваров¹, Мария Викторовна Цыганкова²,
Оксана Витальевна Чернышова³**

^{1, 2, 3}МИРЭА — Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), Москва, Россия

¹borisuvarov09@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-7851-2378>

²tender-mitht@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3552-4731>

³oxcher@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0543-7474>

Аннотация

Исследованы основные стадии технологии переработки никель-кадмиевой электродной массы щелочных аккумуляторов, включающие: сернокислотное выщелачивание и последующую кристаллизацию основных компонентов системы — кадмия и никеля в виде двойных сульфатов $MSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (солей Туттона), где $M = Ni, Cd$. В результате проведенных исследований выявлены закономерности поведения никеля и кадмия на стадии выщелачивания раствором серной кислоты и кристаллизации двойных сульфатов. Показано, что разделение кадмия и никеля в сернокислотном растворе выщелачивания никель-кадмиевой аккумуляторной массы путем кристаллизации двойных сульфатов никеля и кадмия-аммония достигается в три стадии с получением кристаллов состава $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, за две стадии кристаллизации и степенью извлечения никеля 99 %, а также $CdSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ и $CdSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ на третьей стадии кристаллизации. Железо остается в маточном растворе после выделения всех ценных компонентов.

Ключевые слова:

переработка, никель-кадмиевая электродная масса, двойной сульфат никеля-аммония, двойной сульфат кадмия-аммония, кристаллизация, сернокислотное выщелачивание

Благодарности:

работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Российского технологического университета МИРЭА при поддержке Минобрнауки России (RF 2296,61321X0010, № 075-15-2021-689 от 01.09.2021).

Для цитирования:

Уваров Б. В., Цыганкова М. В., Чернышова О. В. Технология кристаллизационного разделения никеля и кадмия при переработке никель-кадмиевой электродной массы щелочных аккумуляторов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 249–253. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.047

Original article

TECHNOLOGY OF CRYSTALLIZATION SEPARATION OF NICKEL AND CADMIUM IN THE PROCESSING OF NICKEL-CADMIUM ELECTRODE MASS OF ALKALINE BATTERIES

Boris V. Uvarov¹, Maria V. Tsygankova², Oksana V. Chernyshova³

^{1, 2, 3}MIREA — Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia

¹borisuvarov09@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-7851-2378>

²tender-mitht@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3552-4731>

³oxcher@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0543-7474>

Abstract

The main stages of processing nickel-cadmium electrode mass of alkaline batteries, including: sulfuric acid leaching and subsequent crystallization of the main components of the system - cadmium and nickel in the form of double sulfates $MSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (Tutton's salts), where $M = Ni, Cd$. As a result of the research, regularities in the behavior of nickel and cadmium at the stage of leaching with a solution of sulfuric acid and crystallization of double sulfates were revealed. It is shown that the separation of cadmium and nickel in the sulfuric acid solution of leaching of nickel-cadmium battery mass by crystallization of nickel and cadmium-ammonium double sulfates is achieved in three stages with the formation of crystals of the composition $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, in two stages of crystallization and the degree of extraction of nickel 99 %, as well as $CdSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ and $CdSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ at the third stage of crystallization. Iron remains in solution after all valuable components have been isolated.

Keywords:

processing, nickel-cadmium electrode mass, double nickel-ammonium sulfate, double ammonium cadmium sulfate, crystallization, sulfuric acid leaching

Acknowledgments:

the article was prepared using the equipment of the Center for Collective Use MIREA with the support of the Russian Ministry of Education and Science (RF 2296,61321X0010, No. 075-15-2021-689 from 09/01/2021).

For citation:

Uvarov B. V., Tsygankova M. V., Chernyshova O. V. Technology of crystallization separation of nickel and cadmium in the processing of nickel-cadmium electrode mass of alkaline batteries // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 249–253. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.047

Введение

Содержание кадмия в земной коре составляет около $1,4 \cdot 10^{-5}$ % (по массе). Известно несколько минералов кадмия, однако они не имеют практического значения, так как не образуют собственных крупных месторождений. Мировые запасы кадмия сосредоточены в свинцово-цинковых месторождениях. Типичная цинковая руда содержит 0,2–0,3 % Cd. Исключение — месторождение в провинции Гуйчжоу (Китай), где его содержание в руде составляет 2–8 кг/т. Промышленными источниками кадмия служат промежуточные продукты цинкового производства [1]. По данным “US Geological Survey” (USGS), Россия входит в восьмерку стран производителей кадмия [2], обеспечивая около 5 % от общемирового производства. Основной объем кадмия (слитки) производится на Челябинском цинковом заводе (ОАО). Кировоградский медеплавильный комбинат (ЗАО) производит кадмиевую губку. Завод «Электроцинк» (ПАО), на долю которого приходилось около 1 % производимого кадмия, закрыт с декабря 2018 г. [3]. Практически весь объем производимого в России кадмия экспортируется в Индию, Китай и Нидерланды. Россия же импортирует кадмий из Казахстана [4].

Около 80 % кадмия используется в никель-кадмиевых источниках питания. Предприятия электрохимической энергетики нуждаются в высококачественном кадмийсодержащем сырье для изготовления электродных материалов. Для стабильного обеспечения кадмием таких предприятий можно использовать вторичные ресурсы — отработавшие никель-кадмиевые аккумуляторы (НКА).

Для извлечения не только кадмия, но и никеля из отработавших свой ресурс НКА необходимо на 46 и 75 % меньше энергии соответственно по сравнению с извлечением и очисткой первичных металлов из минерального сырья.

Вторичное производство кадмия в мире составляет около 20 % полного металлического производства. Большая часть вторичного металла производится при переработке Ni-Cd батарей.

Переработка НКА может осуществляться тремя различными способами: пирометаллургическим, гидрометаллургическим, гибридным, или комбинированным, сочетающим пиро- и гидрометаллургические методы получения металлов или их соединений [5].

Перспективным методом извлечения ценных компонентов из НКА является сернокислотное выщелачивание. Серная кислота — дешевый и распространенный реагент, позволяющий при использовании ее в качестве выщелачивающего агента извлекать в раствор Cd, Ni и Fe из НКА. Выделение из получаемых растворов ценных компонентов в виде гидроксидов последовательным осаждением [6] не эффективно и создает трудности в процессе очистки от железа. Добавление к раствору выщелачивания НКА, содержащему катионы Cd, Ni и Fe, расчетного количества $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ приводит к образованию соответствующих двойных сульфатов, которые могут быть выделены из раствора методом кристаллизации. Среди соединений состава $\text{MSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (солей Туттона), где $\text{M} = \text{Ni}, \text{Cd}$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, самая низкая растворимость у $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7,04 г/100 г H_2O 25 °С; 1,37 г/100 г H_2O 0 °С). Растворимость $\text{CdSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 72,3 и 124,4 г/100 г H_2O 25 °С соответственно [7].

Целью работы является кристаллизационное выделение и разделение соединений кадмия и никеля из сернокислого раствора выщелачивания НКА в виде $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CdSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ без предварительного выделения железа в виде гидроксида.

Экспериментальная часть

Методика

В качестве исходного вещества использовали образец никель-кадмиевой аккумуляторной массы состава, %: Cd 12,7; Ni 29,5; Fe 1,4 %; С 36,1. Также в работе были использованы H_2SO_4 (ХЧ) и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (ХЧ).

Выщелачивание никель-кадмиевой аккумуляторной массы проводили раствором серной кислоты (1,5–2,0 моль/л) в стаканах в течение 0,5–7 ч при комнатной температуре, соотношение Т : Ж = 1 : 2÷8. Перемешивание осуществляли с помощью магнитной мешалки. После окончания выщелачивания пульпу фильтровали под вакуумом, осадок промывали на фильтре водой. Водную фазу от выщелачивания анализировали на содержание Ni, Cd и Fe.

Кристаллизацию двойных сульфатов никеля-аммония и кадмия-аммония проводили путем введения расчетных количеств насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в предварительно упаренные горячие растворы выщелачивания. Растворы выщелачивания упаривали на роторном испарителе при температуре 90 °С и равномерном вращении круглодонной колбы (40–50 об/мин).

Суммарное содержание кадмия и никеля в растворах определяли методом комплексонометрии по методике определения никеля с использованием индикатора мурексида [8]. Содержание никеля и железа в растворах определяли методом фотометрии на спектрофотометре КФК-3КМ. Для определения содержания никеля и железа в донных фазах после кристаллизации, расчетную навеску образца растворяли в воде. Содержание железа в растворе определяли с использованием фотометрической методики, основанной на образовании сульфосалицилатного комплекса железа при pH 5,0–5,4 [9]. Содержание никеля в растворах определяли также фотометрическим методом, основанном на образовании буро-красного комплекса никеля (II) с диметилглиоксимом [10]. Содержание кадмия рассчитывали по разнице между содержанием кадмия и никеля, определенным методом титрования, и никелем, определенным методом фотометрии.

Фазовый состав равновесных твердых фаз определяли методом порошкового рентгенофазового анализа. Рентгенофазовый анализ (РФА) исследуемых образцов проводился при комнатной температуре на настольном рентгеновском дифрактометре Rigaku Miniflex 600 (Япония) (рентгеновская трубка с медным анодом, непрерывный режим съемки — 2 град/мин, величина шага 0,02 ° в интервале углов 2 θ 5–70°, без вращения образца). Съемку проводили на воздухе.

Результаты и обсуждение

Изучено влияние продолжительности выщелачивания и соотношение фаз Т : Ж на извлечение кадмия и никеля в раствор.

Выщелачивание проводили серной кислотой с концентрацией ~ 1,7 моль/л, которая соответствует концентрации H_2SO_4 в электролите отработанных свинцовых аккумуляторов [11], с целью извлечения не только никеля и кадмия, но и утилизации H_2SO_4 . По данным рентгенофазового анализа установлено, что в составе исследуемой никель-кадмиевой аккумуляторной массы (НКМ) присутствуют три фазы: графит, NiO и CdO. Извлечение кадмия и никеля в раствор из НКМ осуществляется в результате следующих реакций:



Соотношение фаз (Т : Ж) оказывает существенное влияние на степень извлечения металлов в раствор. Так, при соотношении Т : Ж, равном 1 : 2, в раствор переходит, 45 и 79,1 % никеля и кадмия соответственно. Увеличение соотношения Т : Ж до 1 : 4 приводит к повышению степени извлечения никеля и кадмия до 86 и 94,5 % соответственно. Дальнейшее увеличение соотношения фаз не приводит к увеличению степени извлечения металлов в раствор.

Нами показано, что степень извлечения кадмия в раствор повышается с 73 до 96,6 % с увеличением продолжительности выщелачивания от 0,5 до 4 ч. Степень извлечения никеля в раствор составляла около 88 %. Дальнейшее увеличение продолжительности выщелачивания до 7 ч не приводит к изменению степени извлечения металлов в раствор.

Входящий в состав НКМ графит не оказывает влияния на степень извлечения кадмия и никеля в раствор за счет конкурирующей сорбции. Результаты серии экспериментов по сорбции кадмия и никеля на графите показали, что катионы данных металлов из слабых растворов при pH < 2 не сорбируются. Сорбцию проводили на графите (ВЭТ = 1,2 м²/г), который используется при производстве анодной массы, в динамических условиях в течение 24 ч.

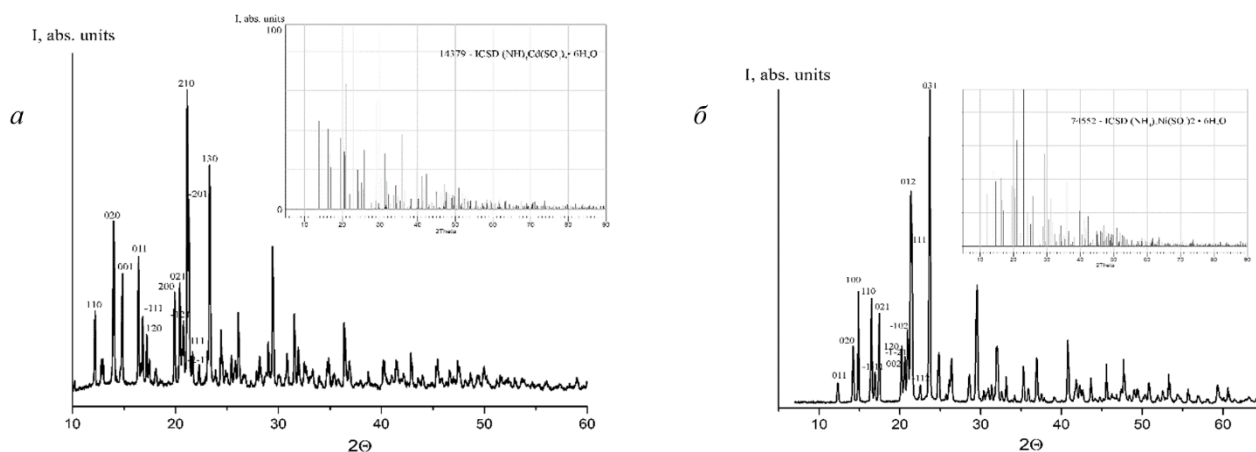
Полученный после сернокислотного выщелачивания раствор содержал, г/л: 36,35 Cd, 52,05 Ni, 0,57 Fe. Из полученного раствора никель выделяли методом кристаллизации $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при добавлении расчетного количества $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. После первой стадии кристаллизации было выделено

до 83 % никеля. Как видно из таблицы, после первой стадии кристаллизации в маточном растворе остается до 19,4 г/л никеля. После второй стадии кристаллизации содержание никеля в маточном растворе было снижено до 0,58 г/л. Степень извлечения никеля на второй стадии кристаллизации составило около 97 %.

Состав маточных растворов и кристаллических осадков,
полученных после выделения никеля из раствора выщелачивания НКА ($T = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Ступени кристаллизации	Маточный раствор, г/л			Состав кристаллов $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, %		
	Fe	Ni	Cd	Fe	Ni	Cd
1	0,65	19,42	32,85	0,02	12,69	0,94
2	5,94	0,58	92,18	0,40	11,70	2,33

Полученные за две ступени кристаллизации осадки представляют собой однофазный продукт — двойной сульфат никеля-аммония состава $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рисунок, а), содержащий примеси железа (0,02—0,4 %) и кадмия (0,94–2,33 %).



Рентгенограммы осадков, полученных при выделении никеля из раствора выщелачивания НКА (а) и после выделения кадмия из раствора от выделения соли никеля (б)

Далее из полученного маточного раствора после выделения никеля была проведена кристаллизация двойного сульфата кадмия-аммония. Удаление воды составило около 60 %. Полученный кадмийсодержащий осадок содержит примеси железа (0,65 %) и никеля (0,09 %) и представляет собой двухфазный продукт из двойных сульфатов кадмия-аммония $\text{CdSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{CdSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (см. рисунок, б).

Двойные сульфаты никеля-аммония и кадмия-аммония в дальнейшем могут быть переработаны на гидроксид никеля и оксид кадмия соответственно для возврата в цикл производства аккумуляторов.

Таким образом, использование метода кристаллизации для выделения и разделения соединений кадмия и никеля в виде $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CdSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ без предварительного выделения железа в виде гидроксида позволяет получать кристаллические, хорошо фильтруемые осадки, что позволяет избежать технологических трудностей на стадии фильтрации. Железо же в этом случае остается в маточном растворе после выделения всех ценных компонентов.

Выводы

1. Предложена технология переработки никель-кадмиевой электродной массы щелочных аккумуляторов, включающая сернокислотное выщелачивание и последующую кристаллизацию основных компонентов системы — кадмия и никеля — в виде двойных сульфатов $\text{MSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (солей Туттона), где $M = \text{Ni}, \text{Cd}$.

2. Выявлены закономерности поведения никеля и кадмия на стадии выщелачивания раствором серной кислоты и кристаллизации двойных сульфатов. Отмечено, что при $T : \text{Ж} = 1 : 4$ и времени контакта фаз 4 ч на стадии сернокислотного выщелачивания в раствор извлекается до 96,6 % Cd и 88 % Ni.

3. Показано, что разделение кадмия и никеля из сернокислотного раствора выщелачивания никель-кадмиевой аккумуляторной массы осуществляется трехстадийной кристаллизацией с получением $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, за две стадии кристаллизации со степенью извлечения никеля 99 %, $\text{CdSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CdSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — на третьей стадии кристаллизации.

3. Установлено, что железо остается в маточном растворе после выделения всех ценных компонентов. Содержание железа в полученных кристаллических осадках двойных сульфатов никеля-аммония и кадмия-аммония не превышает 0,4 и 0,65 % соответственно.

Список источников

1. Наумов А. В. Обзор мирового рынка кадмия // Известия ВУЗов. Цветная металлургия. 2006. № 1. С. 18–23.
2. Mineral Resources Program. US Geological Survey. URL: <http://minerals.usgs.gov>.
3. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. ИТС 13-2020. Производство свинца, цинка и кадмия. М.: Бюро НДТ, 2020. 258 с.
4. The Observatory of Economic Complexity. URL: <https://oec.world/en>.
5. Blumbergs E., Serga V., Platadis E., Maiorov M., Shishkin A. Cadmium Recovery from Spent Ni-Cd Batteries: A Brief Review // Metals. 2021. № 11. P. 1714–1728.
6. Способ изготовления компонентов активных масс отрицательных электродов для щелочных аккумуляторов при их регенеративной переработке : пат. 2344520 Рос. Федерация. № 2007101556/09 ; заявл. 27.07.08 ; опубл. 20.01.09, Бюл. №2. 5 с.
7. Seidell A., Linke W. F. Solubilities. Inorganic and Metalorganic Compounds. A Compilation of Solubility Data from the Periodical Literature. New York: Van Nostrand, 1958. 1487 p.
8. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
9. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 501 с.
10. Методы анализа лакокрасочных материалов / С. Т. Байбаева [и др.]. М.: Химия, 1974. 472 с.
11. Мартиросян М. В., Арстамян Ж. М., Амян А. В., Агбальян А. С. Обезвреживание электролита отработанных свинцовых аккумуляторов // Вестник Национального политехнического университета Армении. Металлургия, Материаловедение, Недропользование. 2016. № 1. С. 22–33.

References

1. Naumov A. V. Obzor mirovogo rynka kadmiya [Overview of the world market for cadmium]. *Izvestiya VUZov. Tsvetnaya metallurgiya* [University news. Non-ferrous metallurgy], 2006, no. 1, pp. 18–23. (In Russ.).
2. Mineral Resources Program. US Geological Survey. Available at: <http://minerals.usgs.gov>.
3. *Informatsionno-tekhnicheskii spravochnik po nailuchshim dostupnym tekhnologiyam* [Information and technical guide to the best available technologies]. ITS 13-2020. *Proizvodstvo svintsa, tsinka i kadmiya* [Production of lead, zinc and cadmium]. Moscow, Byuro NDT, 2020, 258 p. (In Russ.).
4. The Observatory of Economic Complexity. Available at: <https://oec.world/en>.
5. Blumbergs E., Serga V., Platadis E., Maiorov M., Shishkin A. Cadmium Recovery from Spent Ni-Cd Batteries: A Brief Review. *Metals*, 2021, no. 11, pp. 1714–1728.
6. *Sposob izgotovleniya komponentov aktivnykh mass otricatel'nykh elektrodov dlya shchelochnykh akkumulyatorov pri ih regenerativnoy pererabotke* [Method for manufacturing components of active masses of negative electrodes for alkaline batteries during their regenerative processing]. Pat. 2344520 RU, 5 p. (In Russ.).
7. Seidell A., Linke W.F. Solubilities. Inorganic and Metalorganic Compounds. A Compilation of Solubility Data from the Periodical Literature. New York, Van Nostrand, 1958, 1487 p.
8. Shvartsenbakh G. *Kompleksonometricheskoye titrovaniye* [Complexometric titration]. Moscow, Khimiya, 1970, 360 p. (In Russ.).
9. Marchenko Z. *Fotometricheskoye opredeleniye elementov* [Photometric determination of elements]. Moscow, Mir, 1971, 501 p. (In Russ.).
10. Baybayeva S. T., Mirkind L. A., Krylova L. P., Navyazhskaya E. A., Salova A. S. *Metody analiza lakokrasochnykh materialov* [Methods of analysis of paintwork materials]. Moscow, Khimiya, 1974, 472 p. (In Russ.).
11. Martirosyan M. V., Arstamyanyan Zh. M., Amyan A. V., Agbalyan A. S. Obvezvrezhivaniye elektrolita otrabotannykh svintsovykh akkumulyatorov [Neutralization of the electrolyte of spent lead batteries]. *Vestnik Natsional'nogo Politekhnikeskogo Universiteta Armenii. Metallurgiya, Materialovedeniye, Nedropol'zovaniye* [Bulletin of the National Polytechnic University of Armenia. Metallurgy, Materials Science, Subsoil use], 2016, no. 1, pp. 22–33. (In Russ.).

Информация об авторах

Б. В. Уваров — аспирант;
М. В. Цыганкова — кандидат химических наук, доцент;
О. В. Чернышова — кандидат технических наук, доцент.

Information about the authors

B. V. Uvarov — Graduate Student;
M. V. Tsygankova — PhD (Chemistry), Associate Professor;
O. V. Chernyshova — PhD (Engineering), Associate Professor.

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 539.232:539.25:544.6
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.048

ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ НИОБИЯ В БОРАТНОМ И ВОЛЬФРАМАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

**Елена Сергеевна Чубиева¹, Ирина Викторовна Лукиянчук², Марина Сергеевна Васильева³,
Юлия Борисовна Будникова⁴, Валерий Георгиевич Курявый⁵, Наталья Михайловна Яковлева⁶**

^{1, 6}Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, Россия

^{2, 3, 4, 5}Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

Автор, ответственный за переписку: Елена Сергеевна Чубиева, echubieva07@mail.ru

Аннотация

Изучено влияние электролита ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2WO_4) и режим плазменно-электролитической обработки ниобия на состав, морфологию поверхности и оптические свойства формируемых покрытий.

Ключевые слова:

плазменное электролитическое оксидирование, сканирующая электронная микроскопия высокого разрешения, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, запрещенная зона

Благодарности:

работа выполнена в рамках государственного задания Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук № FWFN (0205)-2022-0001 и при поддержке программы прикладных научных исследований и разработок студентов и аспирантов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Петрозаводский государственный университет», обеспечивающих значительный вклад в инновационное развитие отраслей экономики и социальной сферы Республики Карелия, на период 2022–2023 гг.

Для цитирования:

Плазменное электролитическое оксидирование ниобия в боратном и вольфраматных электролитах / Е. С. Чубиева [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 254–258. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.048

Original article

PLASMA ELECTROLYTIC NIOBIUM OXIDATION IN BORATE AND TUNGSTATE ELECTROLYTES

**Elena S. Chubieva¹, Irina V. Lukyanchuk², Marina S. Vasilyeva³, Yulia B. Budnikova⁴,
Valery G. Kuryavyi⁵, Natalia M. Yakovleva⁶**

^{1, 6}Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, Russia

^{2, 3, 4, 5}Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russia

Corresponding author: Elena S. Chubieva, echubieva07@mail.ru

Abstract

The article is devoted to the study of the electrolyte ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2WO_4) and plasma electrolytic mode influence on the composition, surface morphology as well as optical properties of formed coatings.

Keywords:

plasma electrolytic oxidation, high-resolution scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, band gap

Acknowledgments:

the work was prepared within the framework of the state task of the Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences No. FWFN (0205)-2022-0001; the work was prepared with the support of the Program of Applied Scientific Research and Research of Students and Postgraduates of Petrozavodsk State University, who provide significant contribution to the innovative development of sectors of the economy and the social sphere of the Republic of Karelia for the period 2022–2023.

For citation:

Plasma electrolytic niobium oxidation in borate and tungstate electrolytes / E. S. Chubieva [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 254–258. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.048

Введение

Анодирование вентильных металлов при напряжениях выше напряжения пробоя приводит к интенсивной генерации искровых разрядов. Этот процесс известен как плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО), которое в последнее время стали широко применять для получения функциональных покрытий, обладающих высокой адгезией к металлической подложке и развитой морфологией [1]. Широко изучены функциональные свойства ПЭО-покрытий на алюминии, титане, цирконии, в меньшей степени на других вентильных металлах, в том числе на ниобии. Недавно было показано, что этот метод может быть успешно применен для получения на ниобии функциональных ПЭО-покрытий, обладающих

коррозионной стойкостью, люминесцентными, фотокаталитическими и биоактивными свойствами [1, 2]. Для их получения, как правило, используют водные электролиты на основе силикатов, фосфатов и алюминатов [1, 2], в результате чего формируют диэлектрические покрытия, обогащенные элементами электролита (Si, P или Al). В то же время для получения фотоактивных покрытий из оксида ниобия и смешанных оксидов ниобия и вольфрама перспективны боратные и вольфраматные электролиты. Известно, что ПЭО-обработка Al и Ti в 0.1 М Na₂B₄O₇ приводит к получению покрытий в основном на основе оксидов обрабатываемых металлов [3, 4], тогда как в 0.1 М Na₂WO₄ происходит внедрение W в состав ПЭО-слоев [5]. Представляет интерес использовать данные электролиты для ПЭО-обработки ниобия.

Цель настоящей работы — изучить влияние состава электролита (боратный, вольфраматный) и режима плазменно-электролитической обработки ниобия на состав, морфологию поверхности и оптические свойства формируемых покрытий.

Результаты

Объектами исследования являлись четыре группы предварительно отожженных образцов размером 2 × 2 × 0.1 см³ из Nb фольги, подвергнутых ПЭО-обработке при условиях, приведенных в табл. 1. Установка для ПЭО-синтеза представляла собой полипропиленовый стакан с электролитом, в который погружали ниобиевый образец (анод) и катод, выполненный из полой трубки сплава никеля в форме змеевика. Катод одновременно служил холодильником, для чего через него пропускали водопроводную воду. За счет охлаждения и перемешивания температура электролита в ходе ПЭО-обработки не превышала 30 °С. В качестве источника тока использовали управляемый компьютером реверсивный тиристорный агрегат ТЕР4-100/460Н. Образцы с полученными ПЭО-покрытиями промывали водой и сушили на воздухе при температуре 70 °С.

Таблица 1

Условия ПЭО-синтеза оксидных покрытий на Nb

№ группы	Электролит	j , А/см ²	t , мин
1	0,1М Na ₂ B ₄ O ₇	0,1	10
2	0,1М Na ₂ B ₄ O ₇	0,1	5
3	0,1М Na ₂ WO ₄ + 0.1М CH ₃ COOH	0,1	5
4	0,1М Na ₂ WO ₄	0,2	5

Морфологию поверхности и элементный состав покрытий исследовали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения Hitachi S5500, оснащенный приставкой Thermo Scientific (США) для проведения энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа (ЭДСА). Глубина проникновения зондирующего луча ~ 1 мкм. Оптические свойства образцов изучены с помощью спектрофотометра СФ-56 (Россия).

На рисунке 1 представлены зависимости напряжения формирования от времени $U = f(t)$. ПЭО вызывает интенсивную генерацию искровых разрядов, сопровождается интенсивным газовыделением и повышением температуры электролита на 6–14 °С в зависимости от заданных условий. Результаты анализа зависимостей $U = f(t)$ для разных партий образцов приведены в табл. 2. Как следует из полученных данных, выбор электролита определяет значение напряжения искрения U_i , а выбор режима ПЭО-обработки (плотности тока и длительности) оказывает влияние на значение конечного напряжения формирования U_f .

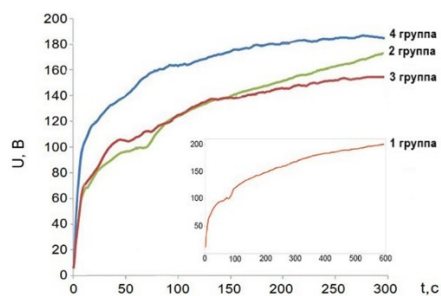


Рис. 1. Характерные зависимости $U = f(t)$ при ПЭО-обработке Nb образца в различных электролитах

Таблица 2

Данные из кинетических зависимостей роста ПЭО-покрытий

№ группы	U_i , В	t_i , с	U_f , В
1	$54,70 \pm 0,90$	$6,80 \pm 0,40$	$204,00 \pm 5,00$
2	$57,00 \pm 3,00$	$7,29 \pm 0,04$	$173,00 \pm 4,00$
3	$68,90 \pm 0,40$	$8,50 \pm 0,30$	$156,00 \pm 3,00$
4	$86,00 \pm 3,00$	$5,60 \pm 0,30$	$185,0 \pm 1,00$

СЭМ-изображения поверхности образцов разных групп представлены на рис. 2. Поверхность образцов первой и второй групп, сформированных в боратном электролите, имеет морфологию, близкую к орнаментальной (см. рис. 2, а, б), в то время как на поверхности образцов третьей и четвертой групп, полученных в вольфраматных электролитах, наблюдаются скопления округлых образований микронных размеров (см. рис. 2, с, д). Морфология поверхности ПЭО-покрытий, сформированных в боратном электролите, изменяется в зависимости от длительности обработки, а значит, и от конечного напряжения (см. рис. 2, а, б). Поверхность обоих покрытий пронизана порами. Следует отметить, что при более низких временах формирования поверхность покрытия крайне неоднородна (см. рис. 2, б). Таким образом, анализ СЭМ-изображений показывает, что морфология поверхности образцов зависит как от электролита, так и от режима ПЭО-обработки.

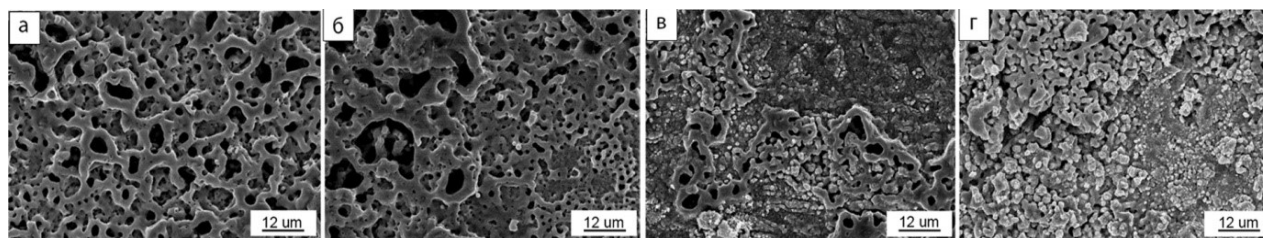


Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности различных групп ПЭО-покрытий на ниобии: группа 1 (а), группа 2 (б), группа 3 (в), группа 4 (г)

Более подробно были изучены морфология поверхности и элементный состав образцов первой и третьей групп. Поверхность образцов первой группы (рис. 3, а) пронизана порами диаметром от 3 до 10 мкм. Поры довольно равномерно распределены по поверхности. При большем увеличении (см. рис. 3, б) на поверхности и в порах видны как крупные частицы с линейными размерами 190–400 нм, так и близкие по форме наноразмерные объекты.

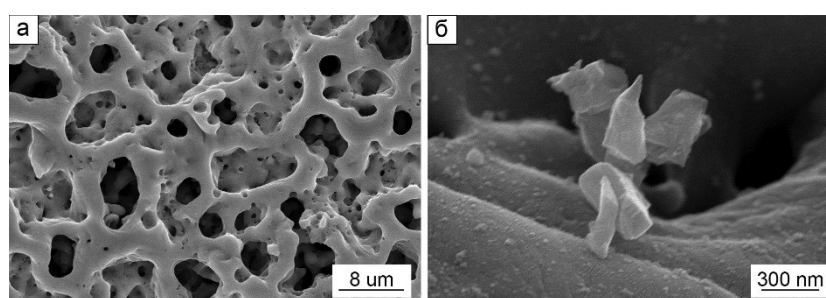


Рис. 3. СЭМ-изображения участка поверхности образца группы 1

Методом ЭДСА в составе покрытий обнаружено 76 ± 3 ат. % О и 24 ± 1 ат. % Nb. Соотношение О : Nb = 3.2 несколько больше, чем для стехиометрического Nb₂O₅, что может быть связано с наличием на поверхности адсорбированных кислородсодержащих соединений. Так, на отдельных участках поверхности, например в кристаллитах на рис. 3, б, присутствует до 50 ат. % С, который может входить в состав карбонатов, адсорбированного СО₂ или углеродсодержащих органических соединений [6].

На поверхности образцов третьей группы (рис. 4, а) можно выделить две области: с большими порами (~ 6 мкм) и с достаточно малыми (~ 0,5 мкм). На снимках, выполненных при большем увеличении

(см. рис. 4, б, в), видны вытянутые поры с линейными размерами от 2 до 7 мкм. Внутри таких пор наблюдаются образования размером ~ 3 мкм. Согласно ЭДСА, беспористые участки ПЭО-покрытий (области 2 на рис. 4, б, в) содержат (ат. %): 11 ± 1 W, 11 ± 1 Nb, 62 ± 2 O, 16 ± 2 C, в то время как в порах (участки 1 на рис. 4, б, в) концентрация вольфрама достигает 83 ± 3 ат. % (остальное кислород). Таким образом, результаты элементного анализа подтверждают предположение о внедрении W из вольфраматного электролита в состав ПЭО-покрытий на ниобии, а также о его концентрировании внутри пор.

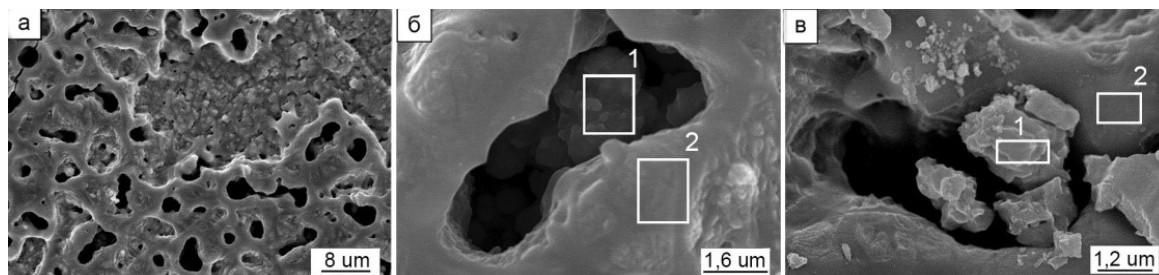


Рис. 4. СЭМ-изображения участков поверхности ниобия после ПЭО в $0.1\text{M Na}_2\text{WO}_4 + 0.1\text{M CH}_3\text{COOH}$ в течение 5 мин при $j = 0.1 \text{ A/cm}^2$ (группа 3)

Ширину запрещенной зоны ПЭО-покрытий E_g определяли методом Тауца. Согласно выполненным измерениям для прямого разрешенного электронного перехода $E_g = 3,13\text{--}3,25$ эВ для Nb-образцов, окисленных в вольфраматных электролитах, и $E_g = 3,27$ эВ для образцов после ПЭО-обработки в боратном электролите. По литературным данным [7], ширина запрещенной зоны пленок Nb_2O_5 , полученных золь-гель методом, составляет $3,4\text{--}3,7$ эВ. Можно предположить, что уменьшение ширины запрещенной зоны для W-содержащих ПЭО-покрытий может быть связано как с допированием вольфрамом Nb_2O_5 , так и с образованием композитов Nb/ Nb_2O_5 / WO_3 , в которых оксид вольфрама с $E_g \sim 2,8$ эВ [8] может вносить определённый вклад в оптоэлектронные свойства композитов. В случае образцов, окисленных в боратном электролите, расплавленный V_2O_3 , образующийся вследствие термолитиза $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$ вблизи каналов пробоев на аноде, способен деформировать решетку Nb_2O_5 , вызывая появление дефектов, что также может снижать значение ширины запрещенной зоны.

Выводы

Таким образом, в данной работе изучены особенности формирования ПЭО-покрытий на ниобии в боратном и вольфраматных электролитах. Показано, что предложенные условия обработки ниобия позволяют получать оксидные пленки с иерархической микронаноструктурой. Установлено, что при ПЭО в боратном электролите на поверхности ниобия формируются покрытия на основе Nb_2O_5 , в то время как из вольфраматного электролита в состав ПЭО-покрытий встраивается около 11 ат. % W. Оценена ширина запрещенной зоны ПЭО-покрытий, которая составляет $3,13\text{--}3,25$ эВ для ПЭО-покрытий, сформированных в вольфраматных электролитах, и $3,27$ эВ для ПЭО-покрытий, полученных в боратном электролите.

Список источников

1. Babaei K., Fattahhosseini A., Chaharmahali R., A review on plasma electrolytic oxidation (PEO) of niobium: Mechanism, properties and applications // Surfaces and Interfaces. December 2020. V. 21. P. 100719.
2. Stojadinovic S., Tadic N., Radic N., Stefanov P., Grbic, Vasilic B. R., Anodic luminescence, structural, photoluminescent, and photocatalytic properties of anodic oxide films grown on niobium in phosphoric acid // Applied Surface Science. 2015. V. 355. P. 912–920.
3. Васильева М. С., Руднев В. С., Тырина Л. М., Лукиянчук И. В., Кондриков Н. Б., Гордиенко П. С. Фазовый состав микродуговых покрытий на титане в боратном электролите // Журнал прикладной химии. 2002. Т. 75, № 4. С. 583–586.
4. Руднев В. С., Лукиянчук И. В., Курявый В. Г. О плазменно-электролитическом окислении в боратных электролитах // Защита металлов. 2006. Т. 41, № 1. С. 61–66.
5. Лукиянчук И. В., Руднев В. С. Пленки оксидов вольфрама на алюминии и титане // Неорганические материалы. 2007. Т. 43, № 3. С. 313–316.
6. Вовна В. И., Гнеденков С. В., Гордиенко П. С., Кузнецов М. В., Синябрюхов С. Л., Хрисанфова О. А., Чередниченко А. И. Рентгеноэлектронное исследование поверхностных слоев на титане, полученных методом микродугового окисления // Электрoхимия. 1998. Т. 34, № 10. С. 1208–1211.

7. Fihlo D. de A. B., Franco D. W., Filho P. P. A., Alves O. L., Niobia films: surface morphology, surface analysis, photoelectrochemical properties and crystallization process // *Journal of Materials Science*. 1998. V. 33, № 2. P. 2607–2616.
8. Hong S. J., Jun H. C., Borse P. H., Lee J. S., Size effects of WO₃ nanocrystals for photooxidation of water in particulate suspension and photoelectrochemical film systems // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009. V. 34, № 8. P. 3234–3242.

References

1. Babaei K., Fattahhosseini A., Chaharmahali R., A review on plasma electrolytic oxidation (PEO) of niobium: Mechanism, properties and applications. *Surfaces and Interfaces*, december 2020, vol. 21, pp. 100719.
2. Stojadinovic S., Tadic N., Radic N., Stefanov P., Grbic, Vasilic B. R., Anodic luminescence, structural, photoluminescent, and photocatalytic properties of anodic oxide films grown on niobium in phosphoric acid. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 355, pp. 912–920.
3. Vasilyeva M. S., Rudnev V. S., Tyrina L. M., Lukiyanchuk I. V., Kondrikov N. B., Gordienko P. S. Phase composition of coatings formed on titanium in borate electrolyte by microarc oxidation. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2002, vol. 75, no. 4, pp. 569–572.
4. Rudnev V. S., Lukiyanchuk I. V., Kuryavyi V. G. Electrolytic-plasma oxidation in borate electrolytes. *Protection of Metals*, 2006, vol. 42, no. 1, pp. 55–59.
5. Lukiyanchuk I. V., Rudnev V. S. Tungsten oxide films on aluminum and titanium. *Inorganic materials*, 2007, vol. 43, no. 3, pp. 264–267.
6. Vovna V. I., Gnedkov S. V., Gordienko P. S., Kuznetsov M. V., Sinebryukhov S. L., Cherednichenko A. I., Khrisanfova O. A. Surface layers produced on titanium by microarc oxidation: An X-ray diffractometry study. *Russian Journal of Electrochemistry*, 1998, vol. 34, no. 10, pp. 1090–1093.
7. Fihlo D. de A. B., Franco D. W., Filho P. P. A., Alves O. L. Niobia films: surface morphology, surface analysis, photoelectrochemical properties and crystallization process. *Journal of Materials Science*, 1998, vol. 33, no. 2, pp. 2607–2616.
8. Hong S. J., Jun H. C., Borse P. H., Lee J. S., Size effects of WO₃ nanocrystals for photooxidation of water in particulate suspension and photoelectrochemical film systems. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2009, vol. 34, no. 8, pp. 3234–3242.

Информация об авторах

Е. С. Чубиева — студентка, инженер, echubieva07@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6782-8089>;

И. В. Лукьянчук — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, lukiyanchuk@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1680-4882>;

М. С. Васильева — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, vasilevams@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6716-1373>;

Ю. Б. Будникова — младший научный сотрудник, budnikova.iub@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8716-8986>;

В. Г. Курявый — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, kvg@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7129-8129>;

Н. М. Яковлева — доктор физико-математических наук, профессор, nmyakov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4294-0183>.

Information about the authors

E. S. Chubieva — Student of the Petrozavodsk State University, Engineer, echubieva07@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6782-8089>;

I. V. Lukiyanchuk — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, lukiyanchuk@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1680-4882>;

M. S. Vasilyeva — Dr. Sci. (Chem.), Leading Researcher, vasilevams@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6716-1373>;

Yu. B. Budnikova — Junior Researcher, budnikova.iub@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8716-8986>;

V. G. Kuryavyi — Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher, kvg@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7129-8129>;

N. M. Yakovleva — Dr. Sci. (Phys.), Full Professor, nmyakov@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-4294-0183>.

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 628.345.1 + 54.06
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.049

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НА СТРУКТУРНО-ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРАТИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ С ГАЗООБРАЗНЫМ АММИАКОМ

Кирилл Андреевич Яковлев¹, Дмитрий Владимирович Майоров²

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

¹*k.iakovlev@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3338-1802>*

²*d.maiorov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7787-7455>*

Аннотация

В результате проведенных исследований установлено, что замена водной среды на органическую (ацетон), обладающую более низким значением поверхностного натяжения, позволяет получить продукт со значительно более развитыми удельной поверхностью и удельным объемом пор. Так, замена воды на ацетон позволяет практически в ~ 4 раза повысить как $S_{уд}$, так и $V_{пор}$.

Показано, что при первоначальном присутствии воды в порах гидратированного оксида алюминия (ГОА) средний диаметр пор высушенного продукта составляет 3÷4 нм. Обработка синтезированного образца ацетоном приводит к увеличению среднего диаметра пор высушенного продукта до 5÷10 нм.

Ключевые слова:

гидратированный оксид алюминия, алюмокалиевые квасцы, поверхностное натяжение жидкости, удельная поверхность, удельный объем пор

Для цитирования:

Яковлев К. А., Майоров Д. В. Влияние поверхностного натяжения на структурно-поверхностные свойства гидратированного оксида алюминия, полученного взаимодействием солей алюминия с газообразным аммиаком // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 259–264. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.049

Original article

THE EFFECT OF SURFACE TENSION ON THE STRUCTURAL AND SURFACE PROPERTIES OF HYDRATED ALUMINUM OXIDE OBTAINED BY THE INTERACTION OF ALUMINUM SALTS WITH AMMONIA GAS

Kirill A. Yakovlev¹, Dmitriy V. Mayorov²

^{1, 2}*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*k.iakovlev@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3338-1802>*

²*d.maiorov@ksc.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7787-7455>*

Abstract

As a result of the conducted studies, it was found that the replacement of an aqueous medium with an organic one (acetone), which has a lower value of surface tension, makes it possible to obtain a product with a significantly more developed specific surface area and specific pore volume. So, replacing water with acetone allows you to increase both Itching and Spores by almost ~ 4 times.

It was found that with the initial presence of water in the pores of GOA, the average pore diameter of the dried product is 3÷4 nm. Treatment of the synthesized sample with acetone leads to an increase in the average pore diameter of the dried product to 5÷10 nm.

Keywords:

hydrated aluminum oxide, aluminum-potassium alum, liquid surface tension, specific surface area, specific pore volume

For citation:

Yakovlev K. A., Mayorov D. V. The effect of surface tension on the structural and surface properties of hydrated aluminum oxide obtained by the interaction of aluminum salts with ammonia gas // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 259–264. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.049

Введение

Оксид алюминия (Al_2O_3) находит широкое применение во многих отраслях промышленности: для изготовления различных видов катализаторов и носителей катализаторов, адсорбентов и осушителей, наполнителей для резинотехнических и пластмассовых изделий и др. [1–4]. В каталитических процессах

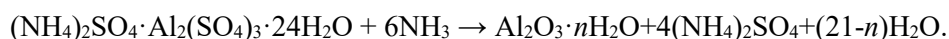
большую роль играет пористая структура катализаторов и их носителей [5], поэтому исследования, направленные на повышение их структурно-поверхностных характеристик, таких как удельные поверхность ($S_{уд.}$) и объем пор ($V_{пор.}$), являются актуальными.

Из литературных источников известно, что свойства различных модификаций Al_2O_3 в значительной мере определяются свойствами исходных гидроксидов [6–8]. Поэтому при разработке методов получения оксидов алюминия с заданными структурно-поверхностными свойствами большое значение уделяется и получению исходных гидроксидов. Одним из методов получения гидроксидов с развитой поверхностью мезо- и макропор является их автоклавный синтез в присутствии различных добавок — полигликолей, лимонной кислоты и др. [9–11]. Другой метод — использование на стадии сушки синтезированных традиционным методом низкотемпературной золь-гель химии метода сверхкритической сушки, при которой поверхностное натяжение внутрипоровой жидкости равно нулю, что позволяет исключить деформацию образующейся первоначальной структуры каркаса геля из-за его деформации и коллапса при сушке [12]. Однако этот метод требует повышенных энергетических и материальных затрат, связанных с применением высоких температур и специального оборудования. Альтернативным способом может являться замещение перед сушкой водной внутрипоровой среды геля на органическую, например ацетон, обладающую меньшим поверхностным натяжением, что позволит минимизировать её деструктивное влияние на структуру и свойства аэрогеля.

В ИХТРЭМС КНЦ РАН разработан метод твердофазного синтеза [13], основанный на взаимодействии солей металлов, находящихся в твердом состоянии кристаллогидрата, с щелочным реагентом, в том числе с газообразным аммиаком. Целью данной работы явилось изучение влияния поверхностного натяжения внутрипоровой жидкости на структурно-поверхностные свойства гидроксидов алюминия, полученных взаимодействием солей алюминия с газообразным аммиаком.

Экспериментальная часть и методы

В качестве источника получения гидроксида алюминия (гидратированный оксид алюминия (ГОА) ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$) использовались кристаллические алюмоаммониевые квасцы $(NH_4)_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ (ААК) марки ч. д. а., которые легко могут быть получены из растворов сернокислотного разложения нефелинового концентрата по методу, позволяющему эффективно отделить раствор от нерастворимого остатка [14]. Обработку ААК газообразным аммиаком осуществляли пропуская его через слой соли по методике, описанной в работе [15]. При этом протекала реакция:



По завершении процесса полученный ГОА промывался водой, после чего делился на две части. Одна часть в неизменном виде сушилась при 105 °С до постоянной массы (образец 1). Другая часть подвергалась 3-кратной репульсации в ацетоне для замещения воды, находящейся в порах ГОА, на ацетон, после чего одна его часть сушилась при комнатной температуре (~ 20 °С) (образец 2), другая — при 105 °С (образец 3).

Рентгенофазовый анализ выполняли с помощью порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-6000: запись дифрактограмм производили в диапазоне 2θ от 6 до 70 ° в режиме сканирования со скоростью 2 °/мин с шагом 0,02 °, анализ полученных дифрактограмм осуществляли с помощью базы данных PDF-4 2021.

Структурно-поверхностные характеристики диоксида кремния определяли на анализаторе удельной поверхности и пористости TriStar 3020 методами BET и ВЖН.

Гранулометрический анализ (ГМА) проводили на приборе Shimadzu SAID-201V.

Морфологии образцов (РЭМ) изучалась на растровом электронном микроскопе Phenom ProX при ускоряющем напряжении 5кВ¹.

Обсуждение результатов

Дифрактограммы всех полученных образцов ГОА имеют вид, типичный для рентгеноаморфных структур (не приводятся).

¹ Микрофотографии сделаны Ю. О. Веляевым на растровом электронном микроскопе PhenomProX при ускоряющем напряжении 5кВ. ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет», Политехнический институт.

В таблице 1 приведены некоторые структурно-поверхностные свойства образцов. Там же приведены и значения величин поверхностного натяжения среды при температурах сушки [16, 17].

Таблица 1

Структурно-поверхностные свойства образцов ГОА

Показатель	№ образца		
	1	2	3
Удельная поверхность по методу БЭТ, м ² /г	124,48	280,44	462,86
Удельный объем пор (1,7 нм ≤ d ≤ 300 нм) (десорбция), см ³ /г	0,181	0,787	0,869
Средний диаметр пор по методу ВЖН (десорбция), нм	3,91	8,48	5,66
Поверхностное натяжение внутрипоровой среды, мН/м	57,87	23,69	13,19

Как видно из данных табл. 1, поверхностное натяжение внутрипоровой среды ($\Pi_{\text{вс}}$) при сушке оказывает значительное влияние как на $S_{\text{уд}}$, так и на $V_{\text{пор}}$ образцов ГОА.

Математическая обработка полученных результатов показала, что эти показатели находятся в прямой зависимости от величины $\Pi_{\text{вс}}$ и с достаточной степенью точности описываются уравнениями, представленными на рис. 1 (коэффициент детерминации $R^2 > 0,8$ [18]). Анализ этих уравнений позволяет предположить, что в условиях сверхкритической сушки ($\Pi_{\text{вс}} = 0$) $S_{\text{уд}}$ и $V_{\text{пор}}$ образцов ГОА составят соответственно 500÷520 м²/г и 1,0÷1,2 см³/г.

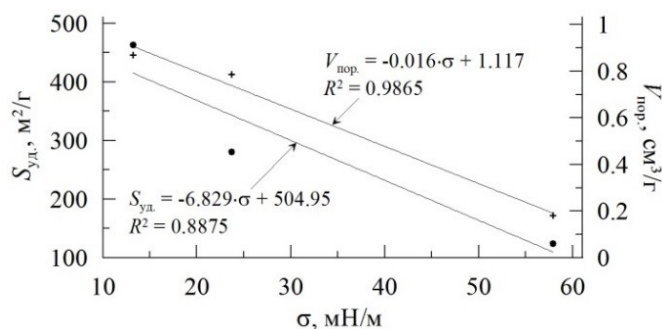


Рис. 1. Зависимости $S_{\text{уд}}$ и $V_{\text{пор}}$ образцов ГОА от $\Pi_{\text{вс}}$ (σ)

На рисунках 2 и 3 приведены данные по распределению объема пор и изотермы сорбции — десорбции полученных образцов ГОА. Из данных по распределению объема пор образцов ГОА (см. рис. 2) видно, что их можно отнести, по классификации (IUPAC), к мезопористым веществам ($2 < d_{\text{пор}} < 50$ нм): объем микропор ($d_{\text{пор}} < 2$ нм) практически равен нулю, а объем макропор ($d_{\text{пор}} > 50$ нм) составляет ~ 5 % (для образца № 2) и менее для образцов 1 и 3. При этом распределение мезопор для образца 1 имеет полимодальный характер с преобладанием пор, имеющих $d_{\text{пор}} = 3 \div 4$ нм, в то время как для образцов 2 и 3 распределение близко к мономодальному с преимущественным размером пор $5 \div 10$ нм, что свидетельствует о деформации и сжатии пространственной структуры ГОА в процессе сушки и хорошо согласуется с данными табл. 1.

Как и следовало ожидать, вид изотерм сорбции — десорбции всех образцов ГОА (см. рис. 3) может быть отнесен, по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (БДДТ), к изотермам IV типа [18], характерным для мезопористых веществ, отличительной особенностью которых являются петли гистерезиса на кривых сорбции — десорбции, основной причиной которых является капиллярная конденсация азота (абсорбата) в мезопорах.

Анализ петли гистерезиса для образца 1 показывает, что она соответствует, по классификации Де Бура, петле А-типа, которую он соотносит с порами цилиндрической формы. На петлях гистерезиса образцов 2 и 3 дополнительно присутствует и петля С-типа, которую Де Бур относит к клиновидным порам с открытыми концами. Характерное смыкание петли гистерезиса на изотерме в процессе десорбции ранее, чем относительное давление, достигнет величины 0,3, что свидетельствует об отсутствии в образце микропор с диаметром пор менее 2 нм, что подтверждает ранее полученные результаты по распределению объема пор по их диаметру (см. рис. 2).

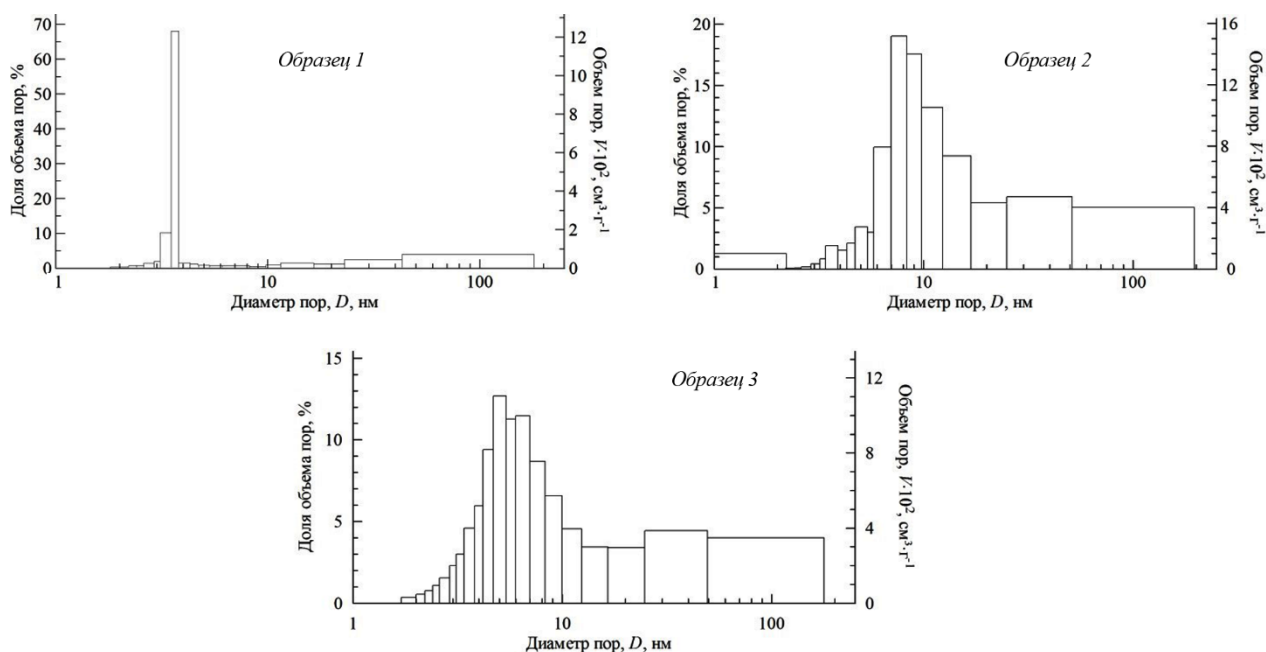
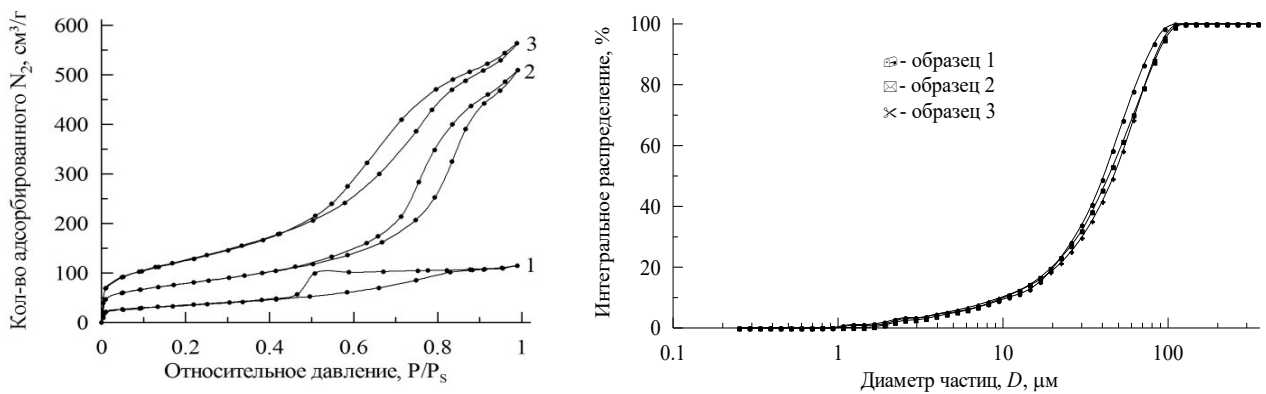


Рис. 2. Распределение объема пор по их диаметру образцов ГОА (десорбционная ветвь)

На рисунке 4 и в табл. 2 представлены результаты определения гранулометрического состава образцов ГОА. Как следует из рис. 4, все образцы имеют практически одинаковое распределение частиц по их диаметру. Однако на основании более детального рассмотрения данных табл. 2 можно сделать вывод, что уменьшение ПН_{вс} позволяет предотвратить укрупнение частиц в процессе сушки и получить частицы с меньшим диаметром.



1÷3 — номер образца

Рис. 3. Изотермы сорбции — десорбции образцов ГОА

Рис. 4. Гранулометрический состав (интегральное распределение) образцов ГОА

Таблица 2

Распределение частиц образцов ГОА (%) по максимальному диаметру (μм)

№ образца	Количество частиц		
	25 %	50 %	75 %
	Максимальный диаметр частиц, μм		
1	23,54	40,56	58,90
2	23,95	43,51	66,65
3	25,65	46,68	67,33

Внешний вид и морфология полученных образцов ГОА представлены на рис. 5, из которого видно, что поверхность образца ГОА 1 неоднородна, на ней присутствуют трещины, вызванные, вероятно, неравномерной усадкой в процессе сушки, в результате чего происходит разрыв более крупных пор из-за повышенного давления в них с образованием более мелких пор.

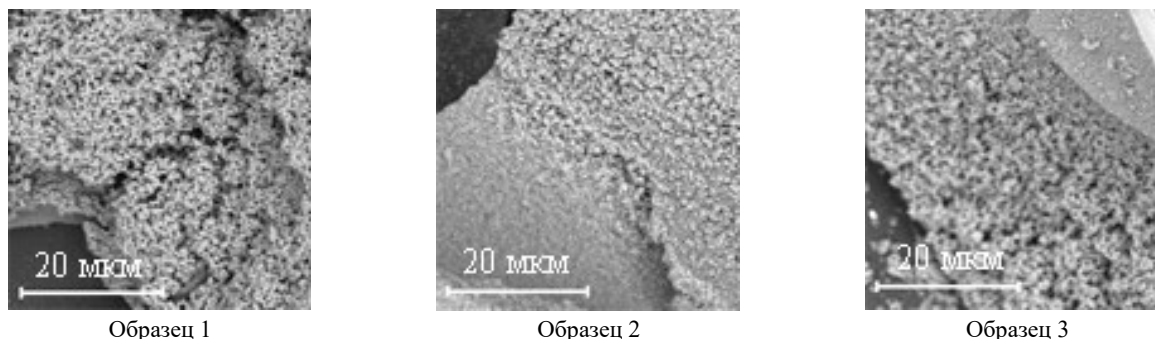


Рис. 5. Морфология образцов ГОА

Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что при сушке гидроксида алюминия замена водной среды на органическую (ацетон), обладающую более низким значением поверхностного натяжения, позволяет получить продукт со значительно более развитыми удельной поверхностью и удельным объемом пор. Так, замена воды, поверхностное натяжение которой (п. н.) при температуре сушки составляет 57.87 мН/м, на ацетон (п. н. — 13.19 мН/м) позволяет практически в ~ 4 раза повысить как $S_{уд}$, так и $V_{пор}$.

Установлено, что при первоначальном присутствии воды в порах ГОА средний диаметр пор высушенного продукта составляет 3÷4 нм. Обработка синтезированного образца ацетоном приводит к увеличению среднего диаметра пор высушенного продукта до 5÷10 нм.

Список источников

1. Стайлз Элвин Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика / Пер. с англ. под ред. Слинкина А. А. М.: Химия, 1991. 240 с.
2. Иванова А. С. Оксид алюминия: применение, способы получения, структура и кислотно-основные свойства // Промышленный катализ в лекциях. 2009. № 8. С. 7–61.
3. Гаврилова Н. Н., Круглая Т. И., Мячина М. А., Назаров В. В., Скудин В. В. Структурированный носитель на основе γ - Al_2O_3 для мембранных катализаторов // Стекло и керамика. 2018. № 1. С. 29–35.
4. Hiaofu Hu, Yunqi Liu, Chenguang Liu. Facile Synthesis of Ammonium Aluminum Carbonate Hydroxide Multilayered Nanofiber by Using Solid State Reaction // *Advanced Materials Research*. 2012. Vols. 415–417. P. 580–584; doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.415-417.580
5. Загузин А. С., Романенко А. В., Бухтиярова М. В. Синтез оксидов алюминия с контролируемыми текстурными и прочностными характеристиками // ЖПХ. 2020. Т. 93, вып. 8. С. 1079–1090.
6. Чукин Г. Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. 288 с.
7. Дзисько В. А., Винникова Т. С., Кефели Л. М., Рыжак И. А. Пористая структура и прочность окиси алюминия // Кинетика и катализ. 1966. Т. VII, вып. 5. С. 859–864.
8. Трегубенко В. Ю., Удрас И. Е., Дроздов В. А., Белый А. С. Влияние пептизации псевдобемита органическими кислотами на текстурные характеристики получаемых оксидов алюминия // ЖПХ. 2011. Т. 84, № 1. С. 10–17.
9. Li Y., Peng C., Li L., Ra P. Self-assembled 3D hierarchically structured gamma alumina by hydrothermal method // *J. Am. Ceram. Soc.* 2014. V. 97, N 1. P. 35–39. <http://doi.org/10.1111/jace.12652>
10. Dong Y., Xu Y., Zhang Y., Lian X., Yi X., Zhou Y., Fang W. Synthesis of hierarchically structured alumina support with adjustable nanocrystalline aggregation toward efficient hydrodesulfurization // *Appl. Catal. A: General*. 2018. V. 559. P. 30–39.
11. Dong Y., Yu X., Zhou Y., Lian X., Yi X., Fang W. Towards active macro-mesoporous hydrotreating catalysts: Synthesis and assembly of mesoporous alumina microspheres // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8, No 7. P. 1892–1904.
12. Кузнецова Т. Ф., Еременко С. И. Синтез мезопористого кремнезема аэрогельного типа // Коллоидный журнал. 2014. Т. 76, № 3. С. 356–362.
13. Пат. 2375306 РФ. Способ получения гидрата оксида металла / Матвеев В. А., Захаров В. И., Калинин В. Т., Майоров Д. В.; опубл. 10.12.2009, Бюл. № 34.
14. Захаров В. И., Матвеев В. А., Майоров Д. В. Изучение влияния технологических параметров кислотного разложения нефелина на фильтруемость выделяющихся кремнеземных осадков // ЖПХ. 1996. Т. 69, вып. 3. С. 365–369.
15. Матвеев В. А. Исследование твердофазного аммиачного гидролиза солей алюминия, титана и циркония // Химическая технология. 2009. Т. 10, № 8. С. 449–453.

16. Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии / под общ. ред. ак. АН УССР А. Т. Пилипенко. Изд. 5-е, доп., перераб. Киев: Наукова думка, 1987. С. 612.
17. Бобылёв В. Н. Физические свойства наиболее известных химических веществ: Справочное пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2003. 24 с.
18. Грег С., Синг. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.

References

1. Stajzl Elvin B. *Nositeli i nanesennyye katalizatory. Teoriya i praktika* [Supports and Supported Catalysts. Theory and practice]. Moscow, *Chimiya*, 1991, 240 p. (In Russ.).
2. Ivanova A. S. Oksid alyuminiya: primenenie, sposoby polucheniya, struktura i kislotno-osnovnyye svoystva [Aluminum oxide: application, production methods, structure and acid-base properties]. *Promyshlennyy kataliz v lekciyah* [Industrial catalysis in lectures], 2009, no 8, pp. 7–61. (In Russ.).
3. Gavrilova N. N., Kruglaya T. I., Myachina M. A., Nazarov V. V., Skudin V. V. Strukturirovannyj nositel' na osnove γ -Al₂O₃ dlya membrannykh katalizatorov [Structured Support Based on γ -Al₂O₃ for Membrane Catalysts]. *Steklo i keramika* [Glass and Ceramics], 2018, no 1, pp. 29–35. (In Russ.).
4. Hiaofu Hu, Yunqi Liu, Chenguang Liu. Facile Synthesis of Ammonium Aluminum Carbonate Hydroxide Multilayered Nanofiber by Using Solid State Reaction // *Advanced Materials Research*, 2012, vols. 415–417, pp. 580–584. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.415-417.580
5. Zaguzin A. S., Romanenko A. V., Buhtiyarova M. V. Sintez oksidov alyuminiya s kontroliruemymi teksturnymi i prochnostnymi harakteristikami [Synthesis of aluminum oxides with controlled textural and strength characteristics]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2020, vol. 93, Iss. 8, pp. 1079–1090. (In Russ.).
6. Chukin G. D. *Stroenie oksida alyuminiya i katalizatorov gidroobesserivaniya. Mekhanizmy reakcij.* [The structure of aluminum oxide and hydrodesulfurization catalysts. Reaction mechanisms]. Moscow, Tipografiya Paladin, OOO "Printa", 2010, 288 p. (In Russ.).
7. Dzis'ko V. A., Vinnikova T. S., Kefeli L. M., Ryzhak I. A. Poristaya struktura i prochnost' okisi alyuminiya [Porous structure and strength of aluminum oxide]. *Kinetika i kataliz* [Kinetics and catalysis], 1966, vol. VII, Iss. 5, pp. 859–864. (In Russ.).
8. Tregubenko V. Yu., Udras I. E., Drozdov V. A., Bely A. S. Vliyanie peptizatsii psevdobemita organicheskimi kislotami na teksturnyye harakteristiki poluchaemykh oksidov alyuminiya [Effect of Peptization of Pseudo-boehmite with Organic Acids on the Textural Characteristics of Obtained Aluminum Oxides]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 2011, vol. 84, no 1, pp. 10–17. (In Russ.).
9. Li Y., Peng C., Li L., Ra P. Self-assembled 3D hierarchically structured gamma alumina by hydrothermal method. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2014, V. 97, N 1, pp. 35–39. <http://doi.org/10.1111/jace.12652>
10. Dong Y., Xu Y., Zhang Y., Lian X., Yi X., Zhou Y., Fang W. Synthesis of hierarchically structured alumina support with adjustable nanocrystalline aggregation toward efficient hydrodesulfurization. *Appl. Catal. A: General*, 2018, vol. 559, pp. 30–39.
11. Dong Y., Yu X., Zhou Y., Lian X., Yi X., Fang W. Towards active macro-mesoporous hydrotreating catalysts: Synthesis and assembly of mesoporous alumina microspheres. *Catal. Sci. Technol.*, 2018, vol. 8, no 7, pp. 1892–1904.
12. Kuznetsova T. F., Eremenko S. I. Sintez mezoporistogo kremnezema aerogel'nogo tipa [Synthesis of mesoporous aerogel-type silica]. *Kolloidnyy zhurnal* [Colloid journal], 2014, vol. 76, no 3, pp. 356–362. (In Russ.).
13. Patent 2375306 RF. *Sposob polucheniya gidrata oksida metalla* [Method for producing metal oxide hydrate] / Matveev V. A., Zaharov V. I., Kalinnikov V. T., Majorov D. V.; publ. 10.12.2009, bull. no 34. (In Russ.).
14. Zakharov V. I., Matveev V. A., Maiorov D. V. Izuchenie vliyaniya tekhnologicheskikh parametrov kislotnogo razlozheniya nefelina na fil'truemost' vydelyayushchihsy kremnezemnykh osadkov [Study of the effect of technological parameters of acid decomposition of nepheline on the filterability of precipitated silica deposits]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 1996, vol. 69, iss. 3, pp. 365–369. (In Russ.).
15. Matveev V. A. Issledovanie tverdogaznogo ammiachnogo gidroliza solej alyuminiya, titana i cirkoniya [Study of solid-phase ammonia hydrolysis of aluminum, titanium and zirconium salts]. *Himicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2009, vol. 10, no 8, pp. 449–453. (In Russ.).
16. Goronovskij I. T., Nazarenko Yu. P., Nekryach E. F. *Kratkij spravochnik po khimii* [Quick reference guide to chemistry]. Kiev, Naukova dumka, 1987, pp. 612. (In Russ.).
17. Bobilev V. N. *Fizicheskie svoystva naibolee izvestnykh himicheskikh veshchestv* [Physical Properties of the Most Known Chemicals]. Moscow, RHTU im. D. I. Mendeleeva, 2003, 24 p. (In Russ.).
18. Greg S., Sing K. *Adsorbtsiya. Udel'naya poverkhnost'. Poristost'* [Adsorption. The specific surface. The porosity]. Moscow, Mir, 1970, p. 306. (In Russ.).

Информация об авторах

К. А. Яковлев — ведущий инженер;

Д. В. Майоров — кандидат технических наук, старший научный сотрудник.

Information about the authors

K. A. Yakovlev — lead engineer;

D. V. Mayorov — 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.

